

**Die Fläche $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - MgSiO_3 - Fe_2O_3 im System
 CaO - MgO - SiO_2 - Fe_2O_3
und ihre petrogenetische Bedeutung für
die Bildung Fe - reicher Pyroxene**

Wolf-Dietrich Ott

1973

DIE FLÄCHE $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - MgSiO_3 - Fe_2O_3 IM SYSTEM
 CaO - MgO - SiO_2 - Fe_2O_3 UND IHRE PETROGENETISCHE BEDEUTUNG FÜR
DIE BILDUNG Fe - REICHER PYROXENE

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians-Universität in München



vorgelegt von
Wolf-Dietrich Ott
München 1972



1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.G. Huckenholz

2. Berichterstatter: Prof. Dr. D.D. Klemm

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Mai 1973

INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
A. EINLEITUNG	1
B. UNTERSUCHUNGSMETHODEN	8
1. Probenherstellung	8
2. Untersuchungen in den Hochtemperaturöfen	11
3. Untersuchungen in der Hydrothermalanlage	12
4. Identifizierung der auftretenden Phasen	13
5. Fe^{+2} - Bestimmung	13
C. UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE	15
1. Der pseudobinäre Schnitt Diopsid - Enstatit bei 2 Gew.% Fe_2O_3	20
2. Der pseudobinäre Schnitt Diopsid - Enstatit bei 5 Gew.% Fe_2O_3	27
3. Der pseudobinäre Schnitt Diopsid - Enstatit bei 10 Gew.% Fe_2O_3	32
4. Der Schnitt Diopsid - Magnesiumferri-Tscher- mak's-Molekül (MFTs)	36
5. Isotherme Phasenbeziehungen innerhalb des Systems Diopsid - Enstatit - Hämatit bei 1 atm und Temperaturen von 1150 °C, 1240 °C, 1310 °C, 1390 °C.	41

	<u>Seite</u>
5.1 Isotherme Phasenbeziehungen bei 1150 °C	41
5.2. Isotherme Phasenbeziehungen bei 1240 °C	42
5.3 Isotherme Phasenbeziehungen bei 1255 °C	43
5.4 Isotherme Phasenbeziehungen bei 1310 °C	45
5.5 Isotherme Phasenbeziehungen bei 1390 °C	46
6. Das Schmelzdiagramm	47
 D. GEOLOGISCHE DISKUSSION	 49
1. Zusammenfassung	56
 E. ANHANG	 58
1. Tabelle der FeO - Gehalte	58
2. Kritische Untersuchungsergebnisse	60
 F. LITERATURVERZEICHNIS	 83

A.

EINLEITUNG

Die Pyroxene repräsentieren eine der bedeutendsten Gruppen der gesteinsbildenden Silikate. Ihre Bildung umfaßt einen weiten Druck- und Temperaturbereich. Sie treten sowohl in magmatischen wie auch metamorphen Gesteinen auf.

Die chemisch so verschiedenen Pyroxene Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), Jadeit ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$), Enstatit (MgSiO_3), Akmit ($\text{NaFe}^{+3}\text{Si}_2\text{O}_6$), Hedenbergit ($\text{CaFe}^{+2}\text{Si}_2\text{O}_6$) und weitere sind nach folgender einfacher Formel, die von BERMAN (1937) aufgestellt und von HESS (1949) verbessert worden ist, aufgebaut:

$$(W)_1 - p(X,Y)_1 + pZ_2O_6$$

wobei $W = \text{Ca}^{+2}, \text{Na}^{+1}, \text{K}^{+1}, \text{Sr}^{+2}$

$X = \text{Mg}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Mn}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Li}^{+1}$

$Y = \text{Al}^{+3}, \text{Fe}^{+3}, \text{Cr}^{+3}, \text{Ti}^{+4}$

$Z = \text{Si}^{+4}, \text{Al}^{+3}, \text{Ti}^{+4}, \text{Fe}^{+3}$ sind.

$P = 1$ bei Orthopyroxenen

$P = 0$ bei Klinopyroxenen

Wesentlich komplizierter sind dagegen die hypothe-

tischen " Tschermak's Moleküle " zusammengesetzt. Sie sind aus zweiwertigen (Ca, Mg, Fe), dreiwertigen (Al, Fe) und vierwertigen (Si, Ti) Kationen aufgebaut und erscheinen in den verschiedensten Kombinationen wie $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (abgekürzt CATs), $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ (TiCATs), $\text{CaFe}^{+3}_2\text{SiO}_6$ (FTs), $\text{MgFe}^{+3}_2\text{SiO}_6$ (MFTs), $\text{CaAlFe}^{+3}\text{SiO}_6$ (FACTS) und $\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$ (MATs), wie aus Analysen natürlicher Pyroxene hervorgeht, in den Pyroxenen der mafischen und ultramafischen Gesteine . Der Einfluß von Ti, Al, Cr und Fe^{+2} wurde in den verschiedenen Pyroxensystemen mit Ti (YAGI & ONUMA, 1969), Al (BOYD, 1969), Cr (DICKEY et al, 1971) und Fe^{+2} (ROEDER & OSBORN, 1966) untersucht. Der Gehalt an Fe^{+3} ist in vielen natürlichen Pyroxenen so groß, daß er nicht nur zu Akmit ($\text{NaFe}^{+3}\text{Si}_2\text{O}_6$) verrechnet werden kann. Vorallem dann, wenn der Gehalt an Na_2O verhältnismäßig gering ist. Es deutet alles darauf hin, daß das überschüssige Fe^{+3} , das nicht zu Akmit verrechnet werden kann als Tschermak's-Molekül im Pyroxengitter seinen Platz findet.

HUCKENHOLZ et al. (1969) haben sich mit dem Problem des Fe^{+3} - Einbaus in Pyroxene im System $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ in der Fläche Diopsid - Wollastonit - Hämatit auseinandergesetzt. Sie konnten feststellen, daß Ca-reicher Diopsid ohne Anwesenheit von Na_2O bis zu 33 Gew. % $\text{CaFe}^{+3}_2\text{SiO}_6$ (Calciumferri-Tschermak's-Molekül = FTs) bei 1 atm. Druck und $1175^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ in sein Gitter

ter aufnehmen kann. Es kommt dabei zu einer Substitution von MgSi gegen $\text{Fe}^{+3}\text{Fe}^{+3}$.

PRESNALL (1966) und HUCKENHOLZ (1969) untersuchten das binäre System Diopsid - Hämatit und konnten nachweisen, daß Diopsid bis zu 5 Gew.% Fe_2O_3 bei $1292^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ aufnehmen kann, wobei $2\text{Fe}^{+3} \rightarrow 2\text{Fe}^{+3}$ gegen CaMg-SiSi ausgetauscht wird.

Daß nun auch Ca-arme Pyroxene eine beträchtliche Menge an Fe^{+3} -Komponente enthalten können zeigen die verschiedensten Analysen natürlicher Pyroxene. So findet man z.B. in einem Orthopyroxen aus einem Hypersthen - Granat - Granulit (ESKOLA, 1952) bis zu 3,02 Gew.% und in einem Pigeonit aus den Gesteinen (Andesit) des Hakone Vulkans/Japan (KUNO, 1955) bis zu 3,83 Gew.% Fe_2O_3 .

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es die Stabilitätsbeziehungen der Pyroxenphasen Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) - Enstatit (MgSiO_3) - Pigeonit ($(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2}, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})\text{Si}_2\text{O}_6$) in der Teilfläche Diopsid - Enstatit - Hämatit des $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{"Fe}_2\text{O}_3\text{"}$ Systems in "quenching" Experimenten bei einer Atmosphäre Druck und Temperaturen bis zu 1550°C zu untersuchen, um Aufschluß über ihren Kristallisationsverlauf zu erhalten, der als Modellfall pyroxenitischer Gesteine anzusehen ist. Dabei erlaubt die detaillierte Untersuchung der koexistierenden Pyroxene, Olivine und Oxyde eine Festlegung der Einphasenfelder und damit Aussagen oder Hinweise

auf den Fe^{+3} -Einbau in das Diopsid-, Pigeonit- und Enstatitgitter. Die vorliegende Arbeit ist die Weiterführung der Untersuchungen von HUCKENHOLZ et al. (1967), die sich mit der Teilfläche Wollastonit - Diopsid - Hämatit befaßt. Beiden Teilsystemen gehört Diopsid_{ss} in gleicher Weise an. Für die experimentelle Bearbeitung ist daher die Kenntnis des Systems Wollastonit + Diopsid + Enstatit von grundlegender Bedeutung.

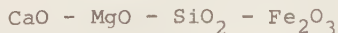
Frühere Bearbeiter des Systems $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-MgSiO}_3$

Aufgrund des Auftretens von Diopsid_{ss} und Enstatit_{ss} ist es möglich die beiden Hauptbasaltmagmenstämme, Alkalibasalte und Tholeiitbasalte voneinander zu unterscheiden. In den Alkalibasalten und ihren Derivaten ist nur Diopsid als Ca-reicher Augit beständig, während in den tholeiitischen Serien Ca-arme und Ca-reiche Pyroxene nebeneinander auftreten.

Die Phasenbeziehungen von Diopsid und Enstatit haben seit langem das Interesse verschiedener Bearbeiter gefunden. Als erste beschäftigten sich ALLEN, WIGHT, WRIGHT & LARSEN (1909) im System $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ mit dem Verhalten Ca-reicher und Ca-ärmer Pyroxene während der Kristallisation. Am gleichen System folgte eine ganze Reihe von Untersuchungen u.a. von

BOWEN (1914), HARALDSEN (1930), TSUBOI (1932), BOWEN & SCHAIRER (1935), HESS (1941), FOSTER (1951), ATLAS (1952), YODER (1952), SARVER & HUMMEL (1962) sowie BOYD & SCHAIRER (1964). Sie alle interessierte in erster Linie die Ausdehnung des Solvus zwischen Ca-reichen und Ca-armen Pyroxenen. Der Fortschritt bei den Untersuchungsmethoden brachte es mit sich, daß es KUSHIRO & YODER (1969) erfolgreich gelang in dieser Mischungslücke nahe der Zusammensetzung $(\text{Mg}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{SiO}_3$ zwischen 1450°C und 1660°C bei einem Druck zwischen 5 Kb und 20 Kb das Stabilitätsfeld eines Fe-freien Pigeonites zu lokalisieren. Das hatte zur Folge, daß sich YANG & FOSTER (1972) erneut mit dem System $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{MgSiO}_3$ beschäftigten und bei einem Druck von 1 atm zwischen 1250°C und 1432°C ebenfalls Pigeonit lokalisieren konnten. Diese Arbeit und die Untersuchungen von BOYD & SCHAIRER (1964) bilden die Grundlage für die Bearbeitung des Systems Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) - Enstatit (MgSiO_3) - Hämatit (Fe_2O_3).

DIE TEILFLÄCHE DIOPSID - ENSTATIT - HÄMATIT IM SYSTEM



Die Fläche Diopsid - Enstatit - Hämatit enthält die petrogenetisch wichtigen Phasen Diopsid, Modifikationen von MgSiO_3 (Orthoenstatit, Clinoenstatit und Protoenstatit), Hämatit, der bei höheren Temperaturen durch Magnetit ersetzt wird und die nicht stabilen, hypothetischen

Zusammensetzungen von Magnesiumferri-Tschermak's-Molekül sowie Khoharit, einen Mg-Andradit (oder Ferripyrop), der als Hochdruckmineral bei den gewählten Arbeitsbedingungen nicht stabil ist (COES, L.jr. 1966)

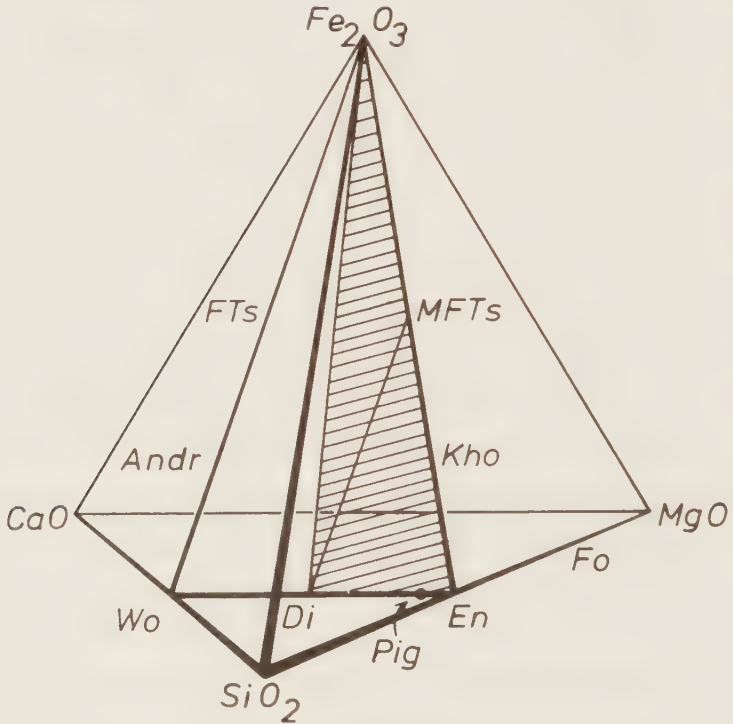


Fig. 1: Das quaternäre System $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ mit der Fläche Wollastonit - Enstatit - Fe_2O_3 . Der schraffierte Teil gibt das Untersuchungsgebiet wieder. Abkürzungen: Wo = Wollastonit, Di = Diopsid, En = Enstatit, Kho = Khoharit, Andr = Andradit, FTs = Kalziumferri-Tschermak's-Molekül, MFTs = Magnesiumferri-Tschermak's-Molekül, Fo = Forsterit, Pig = Pigeonit.

Um Informationen über die Solidus- und Liquidusbeziehungen dieser Phasen zu erhalten wurden 52 verschiedene Zusammensetzungen in der Teilfläche Diopsid - Enstatit - Hämatit hergestellt, die als Ausgangsmaterial für ca. 700 Einzeluntersuchungen bei Temperaturen zwischen 850°C und 1500°C und einem Druck von einer Atmosphäre verwendet worden sind.



Abb. 2: Das System Diopsid - Enstatit - " Fe_2O_3 " und die Lage der Probenpunkte.

Für spezielle Nachweise wurden auch Versuche bis 1000 bar H_2O durchgeführt.

Die bei 1 atm erhaltenen Daten werden in vier T - x Schnitten dargestellt, die die Fläche Diopsid - Ensta -

tit - Hämatit in Diopsid - MFTs und parallel zu Diopsid - Enstatit mit 2, 5 und 10 Gew.% Hämatit durchziehen. Zur weiteren Erläuterung werden isobar (1 atm), isotherme Zustände in ternären und quaternären x - Diagrammen dargestellt.

B.

UNTERSUCHUNGSMETHODEN

1. PROBENHERSTELLUNG

Eines der Hauptprobleme jeder experimentellen Arbeit ist die Herstellung einer geeigneten Ausgangssubstanz. Man hat sich zu entscheiden zwischen 1. einer Oxymischung, 2. einem Glas, 3. einem Gel oder 4. natürlichen Mineralien.

1. Die Oxymischung bildete sehr lange Zeit die einzige Ausgangssubstanz für die experimentellen Untersuchungen. Sie ist ohne großen Arbeitsaufwand herzustellen. Die verschiedenen Oxide werden in ihrem bestimmten Verhältnis in einem Mörser zusammengemischt. Doch machte u.a. ROY (1956) darauf aufmerksam, daß es extrem langer Versuchszeiten bedarf um Gleichgewichtseinstellung zu erreichen, wenn auch nur die geringste Spur von Inhomogenität besteht.

2. Durch Verschmelzen der Oxide zu einem Glas kann man wesentlich besser eine homogene Ausgangsmischung erreichen. Das Oxymisch wird auf 50 °C bis 100 °C über seinen Schmelzpunkt erhitzt und anschließend rasch abgekühlt. Durch Zerkleinern der Probe im Mörser und erneutes Erhitzen erreicht man nach mehrmaliger Wiederholung dieses Arbeitsvorganges ein Glas, das frei von allen Inhomogenitäten ist. Diese Methode findet seit längerer Zeit in der experimentellen Petrologie Verwendung und ist sehr ausführlich von J.F. SCHAIRER (1959) beschrieben worden.

Größere Gehalte an Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 etc. erhöhen den jeweiligen Schmelzpunkt der Oxidgemische jedoch sosehr, daß man sich damit begnügen muß die Oxyde solange zu sintern und zu durchmischen bis eine zufriedenstellende Homogenität auf vorwiegend kristalliner Basis erreicht ist.

3. Die weitaus beste Art homogene Ausgangsmischungen zu erhalten ist die Herstellung von Gelen (HAMILTON & MAC-KENZIE, 1960). Sie hat gegenüber den vorgenannten Herstellungsarten den Vorteil, daß sie bei wesentlich geringeren Temperaturen (600°C) gefällt werden können. Schwierigkeiten machen jedoch hohe Gehalte an Fe (Oxydation und pH-Wert) und die Beschaffung von p.A. metallorganischen Ausgangskemikalien.

Für die Untersuchungen in der Teilfläche Diopsid - Enstatit - Hämatit bildeten Gläser die Ausgangssubstanzen. Folgende Oxyde wurden verwendet:

CaCO_3	pro analysi (99.99 %) E. Merck Nr. 2066
Fe_2O_3	pro analysi (99.99 %) E. Merck Nr. 3924
MgO	(99.998%) Koch & Lights Lab. Ltd. England 8452 h
SiO_2	(99.999%) Koch & Lights Lab. Ltd. England 8647 h
Quarzglas "Suprasil"	W.C. Heraeus GmbH (99.99 %)

Bevor diese Chemikalien zu Glasherstellung herangezogen werden können müssen Fe_2O_3 und CaCO_3 für 12 St. bei 500°C getrocknet werden. MgO und SiO_2 werden für 2 St. auf 1050°C erhitzt, um H_2O und weitere leichtflüchtige Bestandteile

auszutreiben. Anschließend wird die Temperatur für 60 min auf 1500 °C erhöht. Dadurch wird das SiO_2 in den wesentlich reaktionsfreudigeren Cristobalit übergeführt. Quarzglas "Suprasil" kann direkt zur Glasherstellung verwendet werden. Die vorbehandelten Oxyde werden bis zur weiteren Verwendung und Verarbeitung in Exiccatoren aufbewahrt.

Die Oxyde werden in dem gewünschten Verhältnis zu 10 gr Ausgangszusammensetzung eingewogen. Diese wird 5 - 10 mal in einem $\text{Pt}_{95}\text{Au}_5$ - Tiegel bis auf 1500 °C erhitzt und dabei versucht soweit wie möglich ein homogenes Glas zu erhalten. Auf der MgSiO_3 - und Fe_2O_3 - reichen Seite des bearbeiteten Systems ist es bei diesen Temperaturen nicht möglich die Oxydgemische zu schmelzen. Doch erreicht man auch hier durch mehrmaliges Erhitzen und anschließendes Durchmischen ebenfalls eine gute Homogenisierung der Ausgangssubstanz. Ca. 5 gr des "Glases" werden direkt für die experimentellen Untersuchungen herangezogen. Der Rest wird bei 1050 °C in einem Tiegelofen für mehrere Wochen getempert um stabile, kristalline Ausgangsmischungen zu erhalten. Dieser Temperungsprozeß wird mehrmals unterbrochen, um durch erneutes Mischen und Aufmahlen unter Aceton eine Beschleunigung der Auskristallisation zu erreichen.

Gläser, Sinterprodukte und Kristallgemische definierter Zusammensetzung stehen nun als Ausgangsmaterial für die eigentlichen Phasenuntersuchungen zu Verfügung, die in ihrem Gesamt-Eisengehalt (als Fe_2O_3) in etwa der Einwaage entsprechen, bezüglich ihres $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ Verhältnisses aber Unterschiede aufweisen. Bekanntlich stellt sich bei der Fugazität der Luft ein von der Temperatur und der Aktivität des Eisens in der Probe entsprechendes $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ Verhältnis ein, das mit steigender Temperatur größer wird .

Es wurden daher die Gehalte an Eisen bestimmt.

2. UNTERSUCHUNGEN IN DEN HOCHTEMPERATURROHRÖFEN

Der Großteil der Untersuchungen wurde in Hochtemperaturrohröfen (Quenching-Öfen) bei Atmosphären-Druck und Temperaturen bis 1550 °C durchgeführt. Die ganze Ofenanlage besteht aus folgenden Einzelteilen:

Der eigentliche "Quenchingofen" mit senkrecht stehendem Arbeitsrohr, ein Transformator, ein Regler und ein Potentiometer mit einem dazugeschaltetem Spiegelgalvanometer.

Die genaue Schaltung dieser Anlage wurde von W. LINDHUBER (1971) ausführlich beschrieben. Die Zusammensetzung des Materials, das für die Heizwicklung gewählt wurde, richtet sich ganz nach der Versuchstemperatur. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen für Temperaturen unterhalb 1200 °C Kanthal A-1 Draht als Heizwicklung zu verwenden. Für Temperaturen oberhalb 1200 °C bis ca 1550 °C werden diese Öfen mit 0.8 mm dickem Pt-Draht als Heizwicklung versehen. Die Öfen entsprechen denen, die J.F. SCHAIRER (1959) beschrieben hat und die seit 50 Jahren im "Geophysical Laboratory" verwendet werden. Die Temperaturregelung erfolgt aufgrund dieses verschiedenen Wicklungsmaterials bei den "Kanthal-Öfen" mit Zweipunktreglern (Fa. Hartmann & Braun); die "Platinöfen" dagegen werden mit Thyristorreglern gesteuert (Eigenbau nach einem Muster aus dem Geophysical-Laboratory in Washington). Beide Reglertypen gewährleisten eine Sicherheit der Temperaturregelung von $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Diese Thyristorregler werden im Gegensatz zu den Zwei-

punktreglern nicht über ein Thermoelement, sondern direkt über den Widerstand der Ofenwicklung gesteuert. Durch diese Arbeitsweise wird die Lebensdauer der "Platinöfen" wesentlich erhöht.

Die Messung der Temperatur erfolgt mittels eines Pt/Pt₉₀Rh₁₀ Thermoelementes, das mit seiner Lötstelle direkt neben der Probe hängt. Als Eichpunkte dienten die Schmelzpunkte von NaCl (800.5 °C), Au (1062.5 °C), CaMgSi₂O₆ (1391.5 °C) und CaSiO₃ (1544 °C). Die Meßgenauigkeit liegt bei ± 1 °C. (Skala Geophysical-Laboratory).

Die Probe selbst befindet sich in einem kleinen Pt-Tütchen, das an einem dünnen Pt-Draht in der heißesten Zone des Ofens hängt.

Die Versuchsdauer richtet sich nach der Versuchstemperatur und muß so gewählt werden, daß sich ein Gleichgewicht einstellen kann. Bei steigenden Temperaturen verkürzt sich infolge der größeren Reaktionsgeschwindigkeit die Versuchszeit von sechs Wochen (850 °C) auf 30 min (1550 °C). Ist die Versuchszeit abgelaufen, so wird der dünne Pt-Draht durch Anlegen einer Spannung, die nicht höher als 100 V sein darf, abgeschmolzen. Die Probe fällt aus dem Ofen in ein Wasserbad, dem Hg untergeschichtet sein kann.

3. UNTERSUCHUNGEN IN DER HYDROTHERMALANLAGE

Ein kleiner Teil der Untersuchungen wurde in "cold seal"

Bomben (TUTTLE, 1948/49; LUTH & TUTTLE, 1963) durchgeführt. Die Versuchsbedingungen lagen im Temperaturbereich zwischen 800 °C und 895 °C und einem Druck bis zu 1000 bar. Sie waren nötig, um die Inversion Protoenstatit - Orthoenstatit, die unter Normalbedingungen von 1 atm. am reinen MgSiO_3 -Endglied nur sehr zögernd verläuft zu beschleunigen.

4. IDENTIFIZIERUNG DER AUFTRETENDEN PHASEN

Die bei der Synthese erhaltenen Phasen (Diopsid, Enstatit, Pigeonit, Olivin, Hämatit und Magnetit) sind meist sehr feinkörnig. Die Größe der einzelnen Kristalle beträgt im Durchschnitt 2μ . Sie konnten daher fast nur mit dem Röntgendiffraktometer voneinander unterschieden werden. Mikroskopische Untersuchungen konnten nur an den Reaktionsprodukten durchgeführt werden, deren Versuchszeit mindestens 8 Tage betrug. Zur einwandfreien Identifizierung der einzelnen Phasen erfolgte die Bestimmung der Gitterkonstanten am Röntgendiffraktometer mit $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) Strahlung und Si als innerem Standard. Die Berechnung erfolgte mit Hilfe eines Programms von CH.W. BURNHAM (Geophysical-Laboratory, Washington), geschrieben für IBM 7094.

5. Fe^{+2} - BESTIMMUNG

Die Bestimmung der Fe^{+2} -Gehalte erfolgte nach einer modi-

fizierten Methode von SHAPIRO, L & BRANNOCK, W.W. (1956)

Der Arbeitsgang ist wie folgt:

0.1 gr Probensubstanz werden unter Zufuhr eines Schutzgases (CO_2) in 10 ml H_2SO_4 1 : 3 mit 3 ml HF in der Wärme gelöst. Die Lösung wird mit 10 ml gesättigter Borsäurelösung und 10 ml Indikatorlösung (Natrium-N-methyl-diphenyl-amin-4-sulfonat) versetzt und mit Dichromatlösung titriert.

Die so erhaltenen $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ -Verhältnisse sind in Abb. 3 widergegeben. Die einzelnen Fe^{+2} -Gehalte sind in Tab. 10 im Anhang enthalten.

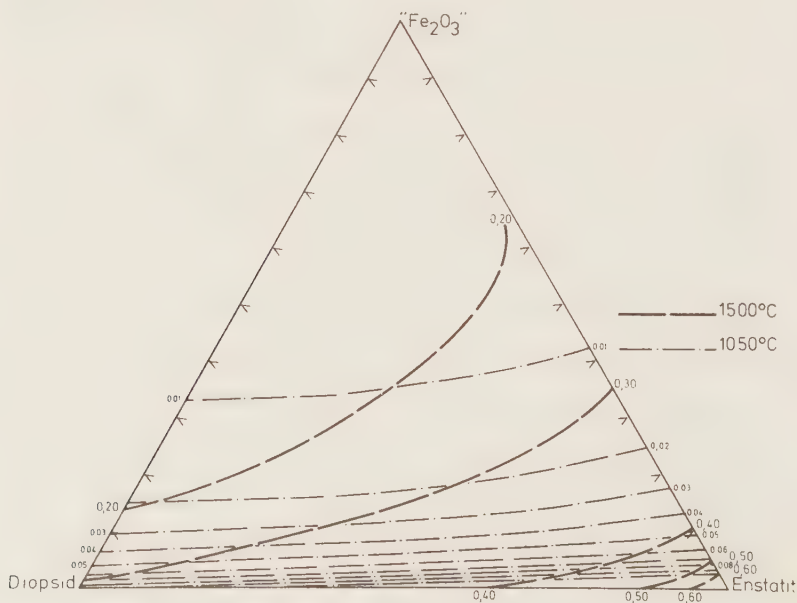


Abb. 3: Das System Diopsid - Enstatit - " Fe_2O_3 " mit Kurven konstanter $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Verhältnisse bei konstantem pO_2 -Druck (1 atm) und verschiedenen Temperaturen (1050 °C und 1500 °C).

C.

UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE

Olivinmischkristalle (ol_{ss}), Protoenstatitmischkristalle (Pr_{ss}), Orthoenstatitmischkristalle ($RhEn_{ss}$), Pigeonitmischkristalle (pig_{ss}), Diopsidmischkristalle (cpx_{ss}), Magnetitmischkristalle (mt_{ss}) und Hämatit (hem) sind neben Schmelze die stabilen Phasen in der pseudoternären Fläche Diopsid - Enstatit - Hämatit. Neunundvierzig Zusammensetzungen entlang der vier pseudoternären Schnitte

Diopsid - Enstatit mit Zusatz von 2 Gew.% Fe_2O_3

Diopsid - Enstatit mit Zusatz von 5 Gew.% Fe_2O_3

Diopsid - Enstatit mit Zusatz von 10 Gew.% Fe_2O_3

Diopsid - Magnesiumferri-Tschermak's-Molekül (MFTs)

und drei Zusammensetzungen, um den "piercing point" $mt_{ss} + cpx_{ss} + ol_{ss} + L$ bei $di_{76} en_{2.5} hem_{21.5}$ zu lokalisieren, legen die Phasenbeziehungen bei einer Atmosphäre Druck zwischen 850 °C und 1550 °C fest.

Olivin: Olivinmischkristalle (ol_{ss}) sind primäre Phasen. Sie treten als kurze, gedrungene Prismen nur zusammen mit Schmelze auf. Je nach Fayalitgehalt sind sie farblos bis grünlich gefärbt. Der Fayalitgehalt wurde röntgenographisch nach JACKSON (1960) bestimmt.

Magnetit: Eine weitere Liquidusphase sind die Magnetitmischkristalle (mt_{ss}). Sie sind rundlich begrenzt und las-

sen nur selten die typischen Magnetitoktaeder erkennen. Aufnahmen mit der Mikrosonde (an dieser Stelle Herrn Dr. Weber-Diefenbach herzlichen Dank für die Untersuchungen an der Mikrosonde) haben ergeben, daß im Magnetit bis zu 38 % Mg enthalten sein. Die Zusammensetzung verschiebt sich damit von Magnetit in Richtung Magnesioferrit. Eine Veränderung der Gitterkonstanten kann röntgenographisch nicht nachgewiesen werden, da die Ionenradien der sich gegenseitig ersetzenden Mg- und Fe^{+2} Ionen mit 0.66 Å bzw 0.64 Å nur gering voneinander abweichen und die Distanzen der Gitterkonstanten von Magnetit und Magnesioferrit in der Größenordnung von 0.005 Å voneinander sich unterscheiden.

Hämatit: Bei Temperaturen unterhalb $1250^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ vollzieht sich die zunehmende Instabilität des Magnetits als Folge der Oxydation von Fe^{+2} zu Fe^{+3} . Er wird durch Hämatit ersetzt, der unterhalb $1210^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ die alleinige Fe-Oxydphase bildet. Hämatit ist hexagonal begrenzt. Deutlich sind an dünnen Blättchen die dunkelbraunen Absorptionsfarben und die Doppelbrechung zu beobachten.

Diopsid: Farblose, leicht pleochroitische Diopsidmischkristalle kristallisieren auf der Ca-reichen Seite der Fläche Diopsid - Enstatit - Hämatit. Sie sind als leicht gedrungene Prismen ausgebildet, deren Farbe sich mit zunehmendem Einbau von dreiwertigem Eisen bis zu einem Mittelbraun verändert.

MgSiO₃-Polymorphe: Die Mg-reiche Seite des bearbeiteten

Systems wird von den stabilen Phasen der MgSiO_3 -Polymorphen beherrscht. Von ihnen konnten die drei Formen Orthoenstatit, Klinoenstatit und Protoenstatit nachgewiesen werden. Dies ist umso erstaunlicher, als es den früheren Bearbeitern nur mit Hilfe von Flußmitteln wie NaWO_4 oder LiF oder aber unter Druck gelang die einzelnen Strukturformen gegeneinander abzugrenzen. Die Grenze Ortho- gegen Protoenstatit konnte durch Temperung bei Temperaturen zwischen 800°C und 1100°C und Versuchszeiten bis zu 6 Wochen klar nachgewiesen werden. Zur Überprüfung dieses Strukturüberganges wurden einige Proben einer Temperatur von 850°C und einem $p_{\text{H}_2\text{O}}$ von 0.3 Kb ausgesetzt. Das Ergebnis war in beiden Fällen identisch. Alles deutet daraufhin, daß der Zusatz von Fe_2O_3 als eine Art "Flußmittel" (SCHWAB, 1968) wirkt und die am reinen MgSiO_3 anzutreffende Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich erhöht. Röntgenographisch ist dieser Übergang von Ortho zu Protoenstatit sehr leicht nachzuweisen. Wie auch BOYD & SCHAIRER (1964) sowie J.V. SMITH (1966) beobachteten erscheint Protoenstatit in "Quenchingexperimenten" immer als Klinoenstatit. Es handelt sich hiermit nicht um einen Strukturübergang rhombisch - rhombisch, sondern um einen Strukturübergang rhombisch - monoklin. Die röntgenographische Unterscheidung der MgSiO_3 -Polymorphen ist anhand folgender Reflexe in Pulveraufnahmen möglich:

Orthoenstatit		Klinoenstatit		Protoenstatit		Pigeonit	
(Stephenson et al., 1966)				(Smith, 1959)		(Kuno et.al.1953)	
d Å	(hkl) I	d Å	(hkl) I	d Å	(hkl) I	d Å	(hkl) I
4.41 (020)	20	3.28 (021)	25	3.24 (211)	20	3.21 (220)	80
3.17 (420)	75	3.17 (220)	30	3.17 (220)	100	3.02 (22 $\bar{1}$)	100
3.15 (221)	50	2.976 (221)	75	2.908 (310)	40	2.58 (13 $\bar{1}$)	60
2.87 (610)	100	2.873 (310)	100	2.726 (221)	20	2.49 (002)	25
2.53 (131)	18	2.452 (002)	30	2.551 (102)	30	2.41 (231)	8

Bei einzelnen Proben konnte im Temperaturbereich oberhalb 1330 °C röntgenographisch rhombischer Enstatit nachgewiesen werden (BOYD & SCHAIRER, 1964).

Enstatit: Der Habitus der Enstatitmischkristalle ist kurzprismatisch. Ihre Farbe richtet sich nach der Menge des eingebauten Fe⁺³. Sind reine MgSiO₃-Kristalle farblos, so ändert sich die Färbung der Enstatite mit zunehmendem Eisenangebot bis zu einem schwach-rosa.

Pigeonit: Innerhalb des Solvus von Enstatit und Diopsid zeigen Diffraktometeraufnahmen an Proben, die oberhalb 1210 ° ± 5 °C stabil sind Reflexe, die nicht von der Diopsidstruktur (C 2/c) (KUSHIRO 1958), sondern von der Klinoenstatit- bzw. Pigeonitstruktur (P2₁/c) herzuleiten sind. Es deutet damit alles daraufhin, daß in dieser Mischungslücke ein Ca-armen und ein Ca-reicher Klinopyroxen koexistieren. Mikroskopisch ist es nicht möglich diese zu unterscheiden. Die mittlere Zusammensetzung dieses Ca-armen Klinopyroxens liegt bei (Ca_{0.206}Mg_{1.762}Fe⁺³_{0.032}) (Fe⁺³_{0.123}Si_{1.877}) O₆ und stimmt mit der von Pigeonit überein.

Die Lage dieses Pigeonitfeldes stimmt mit der überein, die KUSHIRO (1968) bei Drucken zwischen 5 Kb und 20 Kb und Temperaturen von 1550 °C am reinen System $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - MgSiO_3 nachgewiesen und bei einer Atmosphäre Druck postuliert hat. YANG & FOSTER (1972) konnten diese Vermutung verifizieren und haben bei 1 atm und Temperaturen zwischen 1432 °C und 1250 °C pigeonitischen Klinopyroxen mit der Zusammensetzung $(\text{Mg}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{SiO}_3$ nachweisen können.

Glas: Die Farbe der unterkühlten Schmelzen ist auf der Seite der reinen Endglieder Diopsid und Enstatit farblos. Wird zu diesen ein immer höherer Gehalt an " Fe_2O_3 " hinzugesetzt, so verändert sich ihre Farbe kontinuierlich über hellbraun, gelbbraun bis zu dunkelbraun. Der Farbton wird durch die Fe^{+2} und Fe^{+3} Ionen hervorgerufen. Die untere Stabilitätsgrenze der einzelnen Gläser richtet sich nach dem jeweiligen Schmelzpunkt der stabilen Phasen. Es ist klar, daß das erste Auftreten von Schmelze weder mikroskopisch noch röntgenographisch genau erfaßt werden kann. Die Grenze, an der die ersten Kristalle instabil werden und die erste Schmelze erscheint wird zwischen gefrittetem und nicht gefrittetem Zustand der Probe festgelegt. Für alle Grenzdaten kann somit nur ein Näherungswert angegeben werden.

Nach der Methode von K.G. SCHMIDT (1958) zur Bestimmung des Brechungsindex mit Hilfe des Phasenkontrastes und der Benützung eines Kondensors nach HEINE (1958), wurden

für die Gläser folgende Brechungsindizes bestimmt:

Zusammensetzung	Brechungsindex
di ₇₈ en ₂₀ hem ₂	1.6131
di ₆₈ en ₃₀ hem ₂	1.6052
di ₅₈ en ₄₀ hem ₂	1.6023
di ₄₈ en ₅₀ hem ₂	1.5983
di ₈₅ en ₁₀ hem ₅	1.6320
di ₈₀ en ₁₅ hem ₅	1.6220
di ₇₅ en ₂₀ hem ₅	1.6328
di ₆₅ en ₃₀ hem ₅	1.6170
di ₅₅ en ₄₀ hem ₅	1.6141
di ₈₅ en ₅ hem ₁₀	1.6466
di ₇₅ en ₁₅ hem ₁₀	1.6446
di ₇₀ en ₂₀ hem ₁₀	1.6434
di ₆₀ en ₃₀ hem ₁₀	1.6417
di ₅₀ en ₄₀ hem ₁₀	1.6397
di ₄₀ en ₅₀ hem ₁₀	1.6377
di ₃₀ en ₆₀ hem ₁₀	1.6357

1. DER PSEUDOBINÄRE SCHNITT DIOPSID - ENSTATIT

BEI 2 Gew.% Fe₂O₃.

Bei Atmosphärendruck und Temperaturen bis 1550 °C treten entlang des Schnittes Diopsid₉₈Hämatit₂ - Enstatit₉₈Hämatit₂ als stabile Phasen Diopsidmischkristalle (cpx_{ss}) , Pigeonitmischkristalle (pig_{ss}), Protoenstatitmischkris-

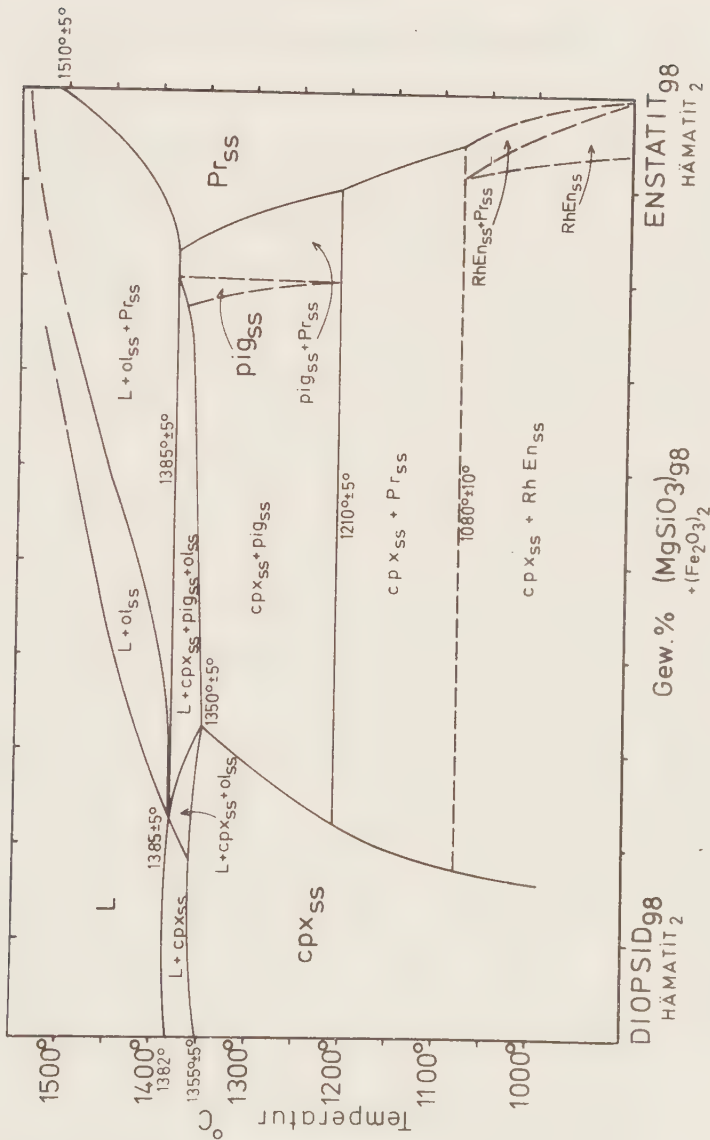


Abb. 4: T-x Schnitt Diopsid - Enstatit mit Zusatz von 2 Gew. % Fe_2O_3 bei 1 atm Druck und Temperaturen zwischen 1000 $^{\circ}\text{C}$ und 1550 $^{\circ}\text{C}$. Die Abkürzungen haben folgende Bedeutung: cpx_{ss} = Diopsid_{ss}, RhEn_{ss} = Orthoenstatit, Pr_{ss} = Protoenstatit, pig_{ss} = Pigeonit_{ss}, ol_{ss} = Olivin_{ss}, L = Schmelze.

talle (Pr_{ss}), Orthoenstatitmischkristalle (RhEn_{ss}), Olivinmischkristalle (ol_{ss}) neben Schmelze auf.

Orthoenstatitmischkristalle sind nur unterhalb 1080°C beständig. Versuche haben ergeben, daß unterhalb dieser Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeiten außerordentlich gering sind. Bei kurzen Versuchszeiten (8 Tage) sind die Reaktionen nur unvollständig abgelaufen, d.h. neben Orthoenstatit ist noch metastabil Proto- bzw Klinoenstatit vorhanden. Bei Verlängerung der Reaktionszeit (28 Tage) läuft die Reaktion vollständig ab. Der metastabile Protoenstatit ist verschwunden und allein Orthoenstatit ist neben Diopsidmischkristalle beständig.

Sein Auftreten kann sowohl in Hydrothermalversuchen wie in solchen bei Atmosphären-Druck nachgewiesen werden. Oberhalb 1080°C ist Orthoenstatit nicht mehr stabil. Er wird abgelöst durch Protoenstatitmischkristalle, die zu Klinoenstatit abgeschreckt sind. Erst im Temperaturbereich oberhalb 1330°C ist Protoenstatit auch röntgenographisch nachzuweisen. BOYD & SCHAIRER (1964) beobachteten ebenfalls oberhalb 1390°C diesen rhombischen Enstatit. Sie stellten jedoch fest, daß es sich hier um ein Abkühlungsprodukt handelt, das nur bei Anwesenheit von Ca im MgSiO_3 bei 1 atm zu beobachten ist. Dieser Ansicht widersprechen die Untersuchungsergebnisse von SCHWAB (1968), der an reinem MgSiO_3 bei 1 atm deutlich Protoenstatit nachweisen konnte.

Unterhalb 1330°C tritt MgSiO_3 nur in seiner monoklinen Form auf. Er wird aber in Übereinstimmung mit BOYD & SCHAI-

RER (1964) sowie J.V. SMITH (1969) als Abkühlungsprodukt interpretiert.

Zusammensetzung	kristallisiert bei °C	a, sin θ , Å	b, Å	c, Å	β , Grad	v, Å ³
Clinoenstatit (Kuno & Hess, 1953)	subsolidus	9.1284	8.818	5.186	108.35	416.43
Clinoenstatit (Stephenson & al., 1966)	subsolidus	9.117	8.815	5.175	108.35	415.66
di ₈ en ₉₀ hem ₂	1050	9.0968	8.821	5.167	108.76	414.42
	1330	9.17	8.83	5.208	108.35	421.49
di ₃ en ₉₅ hem ₂	1050	9.07	8.83	5.166	108.27	414.86
di ₀ en ₉₈ hem ₂	1350	9.12	8.83	5.172	108.23	416.34

Tab. 1: Gitterkonstanten von Klintoenstatitmischkristallen (abgeschreckter Protoenstatit)

Enstatit zeigt bei 1385 ± 5 °C die größte Bereitschaft Fremdionen in sein Gitter einzubauen. Der Ersatz von Diopsid gegen Enstatit erreicht bei dieser Temperatur mit 16 Gew.% sein Maximum. Bei Temperaturerniedrigung nimmt dieser Wert immer mehr ab und erreicht bei ca. 900 °C mit 2 Gew.% CaMgSi₂O₆ die niedrigste Substitution im Diagramm . Die Abhängigkeit der Gitterparameter von Klintoenstatit bei unterschiedlichen Diopsidgehalten zeigt Tabelle 1. Ihre Bestimmung erfolgte anhand folgender Reflexe: (020), (021), (220), (221), (310), (311), (002), (22 $\bar{1}$), (400), (331). Zusammensetzungen, die reicher an CaMgSi₂O₆-Komponente als di₅ en₉₃ hem₂ bzw di₉ en₈₉ hem₂ sind, zerfallen bei Temperaturen von 1080 °C und 1210 °C in Diopsidmischkristalle und Protoenstatitmischkristalle als stabile Phasen. Bei Temperaturen oberhalb 1210 ± 5 °C ist diese Paraenese nicht

mehr stabil. Es tritt als neue Phase Pigeonit auf, dessen Stabilitätsbereich nur annähernd festgelegt werden kann, da Pigeonit als Hochtemperaturphase beim "Quenchen" sehr leicht in Diopsid und Enstatit zerfällt. Die mittlere Zusammensetzung dieses Pyroxens liegt bei $di_{19,5}en_{78,5}hem_2$. Optisch ist er kaum von Diopsid zu unterscheiden. Die röntgenographische Untersuchung liefert durch das Auftreten des (231) Reflexes einen eindeutigen Nachweis für die Existenz dieses Pigeonites, die auch durch die Bestimmung der Gitterkonstanten bestätigt wird. Zur Berechnung wurden folgende Reflexe vermessen: (021), (220), (221), (310), ($13\bar{1}$), (002), ($22\bar{1}$), (231), ($31\bar{1}$), (140), (420). Die Ergebnisse sind in Tabelle (2) enthalten und werden mit den Daten von MORIMOTO & TOKONAMI (1969) und YANG & FOSTER (1972) verglichen:

Zusammensetzung	kristallisiert bei °C	a, sin β , Å	b, Å	c, Å	β , Grad	v, Å ³
pyg. cpx.	subsolidus	9.1348	8.8562	5.2048	108.33	421.29
(Yang & Foster, 1972)						
Pigeonit	natürlich	9.69	8.94	5.227	108.75	428.60
(Morimoto & Tokonami, 1960)						
$di_{28}en_{70}hem_2$	1350	9.1246	8.8815	5.2154	108.33	422.56

Tab. 2: Gitterkonstanten von Pigeonitmischkristallen

Ein Vergleich zeigt also, daß a.sin β mit Zunahme von Fe_2O_3 abnimmt, während b, c, V und der Winkel β größer werden.

Seine obere Stabilitätsgrenze erreicht Pigeonit bei $1385^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Die untere Stabilitätsgrenze wurde bei $1210^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ festgelegt, was jedoch sicher nicht den niedrigsten Stabilitätswert darstellt. Pigeonit ist eine Hochtemperaturphase und entmischt sich bei niedrigen Temperaturen sehr schnell. Es ist daher wahrscheinlich, daß die untere Stabilitätsgrenze noch einige 10° nach unten verschoben werden muß. Das zwischen den Stabilitätsfeldern von Pigeonit und Enstatit liegende Zweiphasenfeld ist nur röntgenographisch durch Aufspaltung von (220) und (311) sowie den charakteristischen (231) Reflex zu erfassen. Keiner dieser aufgespaltenen Reflexe ist solchen von Diopsid zuzuordnen. Im Zweiphasenfeld von Pigeonit und Diopsid treten ebenfalls aufgespaltene Reflexe auf, die aber keine Zuordnung zu Klino- bzw Protoenstatit gestatten.

Die Diopsidmischkristalle zeigen bei $1350^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ die größte Bereitschaft Fremdatome aufzunehmen. Es sind 32 Gew.%

$(\text{MgSiO}_3)_{98}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_2$. Dabei kommt es zu einer Substitution von Ca gegen Mg in den M II Positionen. Dieser Austausch erreicht bei 1000°C mit 11 Gew.% Enstatit den niedrigsten Wert im Untersuchungsbereich. Das Ausmaß der Substitution wird durch die Bestimmung der Gitterparameter festgelegt. Es wurden folgende Reflexe vermessen:

(021), (220), (221), (310), (311), (131), $(31\bar{1})$, (330), (331), (041), (240), (531).

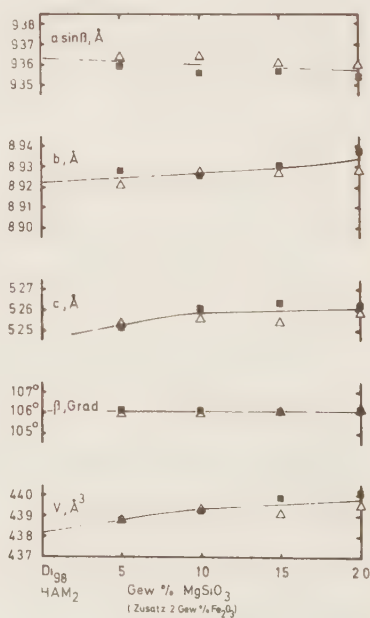
Es wurden Proben untersucht, die mehrere Tage bei 1050°C und 1200°C getempert wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle (3)

und Abbildung (5) enthalten.

Zusammensetzung	kristallisiert bei °C	n. sin β , $\text{\AA}$	b, $\text{\AA}$	c, $\text{\AA}$	β , Grad	v, $\text{\AA}^3$
d ₁₉₃ en ₅ hem ₂	1050	9.359	8.9289	5.2516	106.04	438.85
	1200	9.364	8.9209	5.2535	105.97	438.85
d ₁₈₈ en ₁₀ hem ₂	1050	9.356	8.9258	5.2611	106.08	439.35
	1200	9.364	8.9276	5.2562	106.05	439.41
d ₁₈₃ en ₁₅ hem ₂	1050	9.357	8.9315	5.2640	106.07	439.92
	1200	9.361	8.9272	5.2541	106.15	439.07
d ₁₇₈ en ₂₀ hem ₂	1050	9.354	8.9398	5.2631	106.11	440.12
	1200	9.360	8.9279	5.2591	106.23	439.48

Tab. 3: Gitterkonstanten von Diopsidmischkristallen mit Zugabe von 2 Gew.% Fe_2O_3 .

Abb. 5: Gitterkonstanten von Diopsidmischkristallen entlang des Schnittes Diopsid - Enstatit mit Zusatz von 2 Gew.% Fe_2O_3 bei verschiedenen Temperaturen (bei 1050°C, bei 1200°C)



Die Werte für b , c , V und den Winkel β nehmen zu, während $a \cdot \sin \beta$ geringfügig abnimmt. Das Ergebnis stimmt mit COLEMAN'S (1962) Daten überein.

Die Diopsidmischkristalle, die im Subsolidus gebildet worden sind, zerfallen bei einer MgSiO_3 -Komponente zwischen 32 Gew. % (1350 °C) und 22 Gew. % (1210 °C) zu Diopsid und Pigeonit und bei einem Enstatitanteil von 22 Gew. % (1210 °C) bis 14.5 Gew. % (1080 °C) zu Diopsid und Protoenstatit. Nimmt die Temperatur weiter ab, so zerfallen die diopsidreichen Zusammensetzungen bei Hinzufügung von $(\text{MgSiO}_3)_{98}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_2$ in Diopsid und Orthoenstatit. $\text{Diopsid}_{98}\text{Hämatit}_2$ beginnt bei $1355^\circ \pm 5^\circ \text{C}$ zu schmelzen. Bei Erhöhung der Enstatitkomponente wird die Schmelztemperatur zunächst geringfügig erhöht (12 °C). An diesem Punkt ($\text{di}_{77} \text{en}_{19} \text{hem}_2$) tritt Olivin als neue Phase zu Diopsid und Schmelze. Mit dem Erscheinen dieser neuen Mineralphase, deren Zusammensetzung nicht im T - x Diagramm liegt wird der Schnitt pseudobinär. Das hat zur Folge, daß die Zusammensetzung der koexistierenden Schmelze nicht in der Fläche Diopsid - Enstatit - Hämatit liegt, sondern außerhalb. Das wird deutlich an verschiedenen isobar, isothermen Phasenbeziehungen (1255 °C, 1310 °C, 1390 °C), die die Zusammenhänge veranschaulichen.

Bei weiterer Zugabe der $(\text{MgSiO}_3)_{98}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_2$ -Komponente wird zunächst die Schmelztemperatur bis $\text{di}_{66} \text{en}_{32} \text{hem}_2$ auf 1350 °C gesenkt. An diesem Punkt beginnt die Paragenese Diopsid + Olivin + Schmelze instabil zu werden und

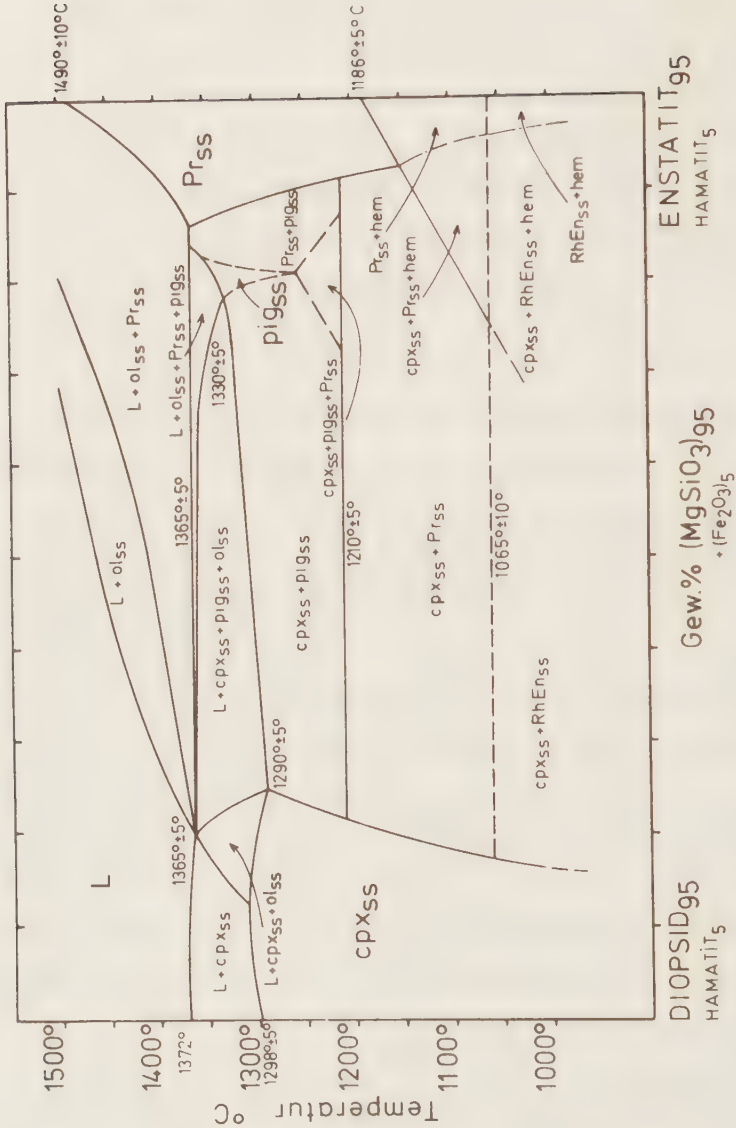


Abb. 6: T-x Diagramm Diopsid - Enstatit mit Zusatz von 5 Gew.% Fe_2O_3 bei 1 atm und Temperaturen zwischen 1000 $^{\circ}\text{C}$ und 1500 $^{\circ}\text{C}$. Die Abkürzungen haben folgende Bedeutung: cpx_{ss}=Diopsid_{ss}, RhEn_{ss}=Orthoenstatit, Pr_{ss}=Protoenstatit, pig_{ss}=Pigeonit_{ss}, hem=Hamatit, ol_{ss}=Olivin_{ss}, L=Schmelze.

Diopsid + Olivin + Pigeonit + Schmelze treten an ihre Stelle. Bei $di_{19}en_{79}hem_2$ und $1385^{\circ} \pm 5^{\circ}C$ wird diese Phasenassoziation als Folge des hohen Enstatitgehaltes instabil. Durch weitere Mg-Anreicherung wird die Schmelztemperatur bis auf $1510^{\circ} \pm 5^{\circ}C$ erhöht. An diesem Punkt beginnt $MgSiO_3$ mit 2 Gew.% Fe_2O_3 inkongruent zu Protoenstatit + Olivin + Schmelze zu zerfallen. Oberhalb $1540^{\circ}C$ existiert kein Protoenstatit mehr. Allein Olivinmischkristalle sind neben Schmelze noch beständig. Die Zusammensetzung der primären Olivine wurde röntgenographisch (E.D. JACKSON 1960) bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle (4) wiedergegeben.

Tab. 4: Mol.% Fayalit in den primären Olivinen

Zusammensetzung	Mol.% Fayalit	Temperatur $^{\circ}C$
$di_{58}en_{40}hem_2$	2.0	1400
$di_{48}en_{50}hem_2$	1.5	1440
$di_{38}en_{60}hem_2$	1.5	1460

Eine Zugabe von 2 Gew.% Fe_2O_3 bewirkt also bei Diopsid eine Schmelztemperaturerniedrigung um $36^{\circ}C$ und bei Enstatit um $45^{\circ}C$.

2. DER PSEUDOBINÄRE SCHNITT DIOPSID - ENSTATIT

BEI 5 GEW.% Fe_2O_3 .

Bei einer Atmosphäre Druck und Temperaturen bis $1500^{\circ}C$ treten entlang des Schnittes Diopsid - Enstatit mit 5 Gew.%

folgende stabile Phasen auf: Diopsidmischkristalle (cpx_{ss}), Pigeonitmischkristalle (pig_{ss}), Orthoenstatitmischkristalle (RhEn_{ss}), Protoenstatitmischkristalle (Pr_{ss}), Olivinmischkristalle (ol_{ss}) und Schmelze (L).

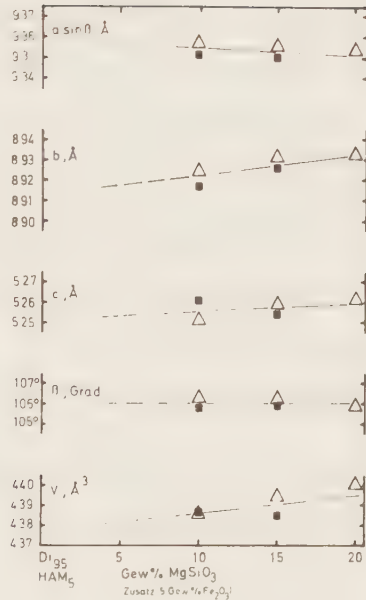
Mit fortschreitendem Angebot an " Fe_2O_3 " wird die Möglichkeit CaMgSi gegen $\text{MgFe}^{+3}\text{Fe}^{+3}$ im Diopsidgitter auszutauschen immer geringer. Das Maximum von 24 Gew. % ($\text{Mg}, \text{Fe}^{+3}$) ($\text{Si}^{+4}, \text{Fe}^{+3}$) O_3 wird bei einer Temperatur von $1290 \pm 5^\circ\text{C}$ erreicht. Bei sinkender Temperatur nimmt diese Möglichkeit immer mehr ab und erreicht bei 1000°C mit ca 15 Gew.% den niedrigsten Wert im Diagramm. Das Ausmaß der Substitution CaMgSi gegen $\text{MgFe}^{+3}\text{Fe}^{+3}$ kann durch Festlegung der Gitterparameter bestimmt werden. Dabei wird deutlich, daß mit fortschreitendem Ersatz von Mg gegen Ca innerhalb des Schnittes $\text{Diopsid}_{95}\text{Hämatit}_5$ - $\text{Enstatit}_{95}\text{Hämatit}_5$ b, c, V und der Winkel β größer werden, während a.sin β kleiner wird. (Tab. 5; Abb. 7)

Zusammensetzung	kristallisiert bei $^\circ\text{C}$	a, sin β , Å	b, Å	c, Å	β , Grad	v, Å ³
$\text{di}_{85}\text{en}_{10}\text{hem}_5$	1050	9.352	8.9169	5.2609	105,83	438,71
	1200	9.358	8.9247	5.2517	106,41	438,61
$\text{di}_{80}\text{en}_{15}\text{hem}_5$	1050	9.350	8.9260	5.2540	105,86	438,49
	1200	9.356	8.9315	5.2597	106,11	439,52
$\text{di}_{75}\text{en}_{20}\text{hem}_5$	1200	9.354	8.9328	5.2670	105,84	440,08

Tab. 5: Gitterkonstanten von Diopsidmischkristallen mit Zugabe von 5 Gew.% Fe_2O_3 .

Die Diopside, die im Subsolidus in einer Zusammensetzung mit 24 Gew.% (1290°C) und 21 Gew.% (1210°C) Enstatit-

(Abb. 7: Gitterkonstanten von Diopsidmischkristallen entlang des Schnittes Diopsid - Enstatit mit Zusatz von 5 Gew. % Fe_2O_3 bei verschiedenen Temperaturen (■ bei 1050°C , Δ bei 1200°C)



Komponente gebildet worden sind zerfallen beim Abkühlen in Diopsid und Pigeonit. Diopsidgrenzmischkristalle mit 21 (1210°C) - 16.5 (1065°C) Gew.% $(\text{MgSiO}_3)_{95}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_5$ zerfallen in Protoenstatit und Diopsid. Unterhalb 1065°C wird Protoenstatit durch Orthoenstatit ersetzt, sodaß Diopsid und Orthoenstatit eine stabile Phasenassoziation bilden.

Weit geringer als bei Diopsid ist die Substitutionsmöglichkeit von MgMgSi gegen $\text{CaFe}^{+3}\text{Fe}^{+3}$ bei MgSiO_3 . Dieser Ersatz kann als begrenzte Mischkristallbildung

zwischen MgSiO_3 und $\text{CaFe}^{+3}_2\text{SiO}_6$ (Calciumferri-Tschermak's-Molekül = FTs) aufgefaßt werden.

Unterhalb 1150°C ist eine MgSiO_3 -Phase im Schnitt Diopsid - Enstatit mit 5 Gew.% Fe_2O_3 allein überhaupt nicht beständig. Er tritt nur zusammen mit Hämatit auf. Dabei konnte unterhalb 1065°C Orthoenstatit als Partner von Hämatit synthetisiert werden. Jedoch oberhalb dieser Temperatur bildet Protoenstatit mit Hämatit eine Phasenassoziation.

Zusammensetzungen, die reicher an $(\text{CaMgSi}_2\text{O}_6)_{95}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_5$ als 3 Gew. % (1000°C) und 6.5 Gew.% (1140°C) sind zerfallen zu Protoenstatit + Hämatit + Diopsid. Diese stabile Phasenassoziation wird bei $\text{di}_{38}\text{en}_{57}\text{hem}_5$ (1065°C) und $\text{di}_7\text{en}_{88}\text{hem}_5$ (1150°C) instabil, Hämatit reagiert aus. Diopsidmischkristalle und Protoenstatitmischkristalle sind allein nebeneinander beständig.

Bei einer Temperatur von 1150°C und einer Zusammensetzung von $\text{di}_7\text{en}_{88}\text{hem}_5$ beginnen die ersten Enstatite_{ss} auszukristallisieren. Bei steigender Temperatur vergrößert sich das Stabilitätsfeld durch Aufnahme von $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe}^{+3})(\text{Si},\text{Fe}^{+3})_2\text{O}_6$ ins MgSiO_3 -Gitter immer mehr und erreicht bei $1365^\circ \pm 5^\circ\text{C}$ mit 13.5 Gew.% das Maximum der Substitution von Ca gegen Mg. Die Zusammensetzungen zwischen $\text{di}_7\text{en}_{88}\text{hem}_5$ (1150°C) und $\text{di}_8\text{en}_{87}\text{hem}_5$ (1210°C) bilden beim Abkühlen die stabile Phasenassoziation von Diopsid und Protoenstatit, die die Mischungslücke zwischen Diopsid und Protoenstatit ausfüllt.

Bei Erhöhung der Temperatur über 1210°C tritt in dieser Mischungslücke Pigeonit als neue Phase auf. Die genaue Lage und Ausdehnung seines Stabilitätsfeldes kann nicht genau wiedergegeben werden. Eindeutig sind jedoch die neu auftretenden Zwei- und Dreiphasenfelder Protoenstatit + Pigeonit, Diopsid + Pigeonit und Pigeonit + Diopsid + Protoenstatit. Der Nachweis der einzelnen Phasenfelder erfolgte wie vorher beschrieben. Ob es sich bei diesen Zwei- bzw. Dreiphasenfeldern jeweils um echte Mischungslücken handelt oder aber zwischen Diopsid und Enstatit im Temperaturbereich oberhalb 1210°C lückenlose Mischbarkeit besteht ist aufgrund der gewählten Untersuchungsmethoden nicht eindeutig zu klären. SCHWAB (1968) vertritt anhand von Strukturuntersuchungen die Ansicht, daß zwar ein Feld besteht in dem allein rhombischer Protoenstatit beständig ist, bei weiterer Ca-Zufuhr jedoch zwischen pigeonitischem Klinopyroxen und diopsidischem Klinopyroxen eine lückenlose Mischbarkeit besteht.

Diopsid₉₅Hämatit₅-Kristalle beginnen bei $1298^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ kongruent zu schmelzen. Bei Erhöhung der Enstatit-Komponente steigt die Schmelztemperatur bis di₈₃ en₁₂ hem₅ auf 1306°C an. Mit dem Erscheinen von Olivin als neue Phase wird bei weiterer Mg-Anreicherung der Schmelzbeginn erniedrigt und erreicht bei di_{71.5} en_{23.5} hem₅ mit $1290^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ den niedrigsten Wert in diesem Schnitt. Die Phasenassoziation Diopsid + Olivin + Schmelze wird von der Paragenese Diopsid + Pigeonit + Olivin + Schmelze abgelöst.

Bei einer Temperatur von 1330°C und einer Zusammensetzung $\text{di}_{20}\text{en}_{75}\text{hem}_5$ wird Diopsid instabil. Er zerfällt zu Protoenstatit und Schmelze. Es folgt ein schmales Vierphasenfeld aus Pigeonit + Protoenstatit + Olivin + Schmelze. Oberhalb $1365^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ existieren auf der Mg-reichen Seite keine Klinopyroxene mehr. Es bestehen nur noch Phasenassoziationen von Protoenstatit mit Olivin + Schmelze.

Die Zusammensetzung einiger Olivinmischkristalle, die mit Schmelze koexistieren wurden röntgenographisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle (6) wiedergegeben.

Tab.6: Mol. % Fayalit in den primären Olivinen

Zusammensetzung	Mol.% Fayalit	Temperatur $^{\circ}\text{C}$
$\text{di}_{65}\text{en}_{30}\text{hem}_5$	2.5	1370
$\text{di}_{55}\text{en}_{40}\text{hem}_5$	2.0	1390
$\text{di}_{45}\text{en}_{50}\text{hem}_5$	2.0	1405
$\text{di}_{35}\text{en}_{60}\text{hem}_5$	2.0	1460

Eine Zugabe von 5 Gew.% Fe_2O_3 bewirkt bei Diopsid eine Schmelzpunkterniedrigung um 93°C auf 1298°C und bei Enstatit von 1557°C auf $1490^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{C}$.

3. DER PSEUDOBINÄRE SCHNITT DIOPSID - ENSTATIT

BEI 10 Gew.% Fe_2O_3

Die stabilen Phasen, die bei Atmosphären-Druck und Temperaturen bis 1500°C entlang des Schnittes Diopsid - Enstatit mit 10 Gew.% Fe_2O_3 existieren sind Diopsidmisch-

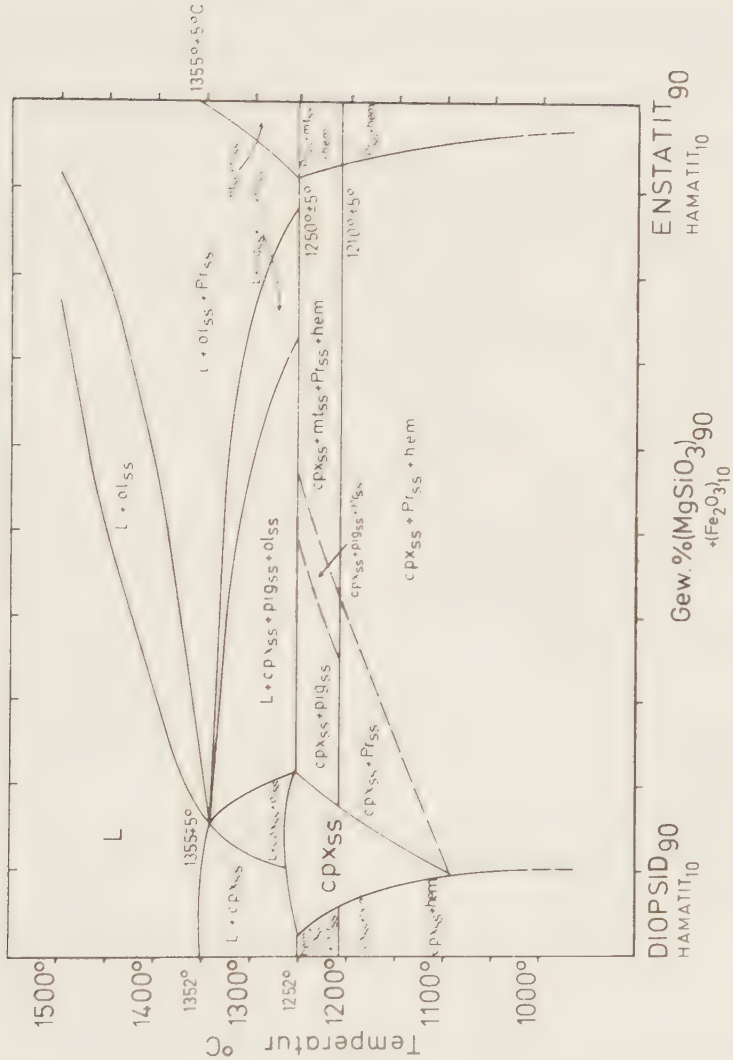


Abb. 8: T-x Diagramm Diopsid - Enstatit mit Zusatz von 10 Gew. % Fe_2O_3 bei 1 atm Druck und Temperaturen zwischen 1000 °C und 1500 °C. Die Abkürzungen haben folgende Bedeutung: cpx_{ss} =Diopsid; RhEn_{ss} =Orthoenstatit; Pr_{ss} =Protoenstatit; piq_{ss} =Pigeonit; ol_{ss} =Olivin; hem =Hämatit; mt_{ss} =Magnetit; L=Schmelze.

kristalle (cpx_{ss}), Pigeonitmischkristalle (pig_{ss}), Orthoenstatitmischkristalle (RhEn_{ss}), Protoenstatitmischkristalle (Pr_{ss}), Hämatit (hem), Magnetitmischkristalle (mt_{ss}), Olivinmischkristalle (ol_{ss}) und Schmelze (L). Diopsidmischkristalle und Hämatit bilden auf der Ca-reichen Seite im Subsolidus die stabile Phasenassoziation, wobei oberhalb 1210°C Hämatit infolge Reduktion in Magnetit überzugehen beginnt.

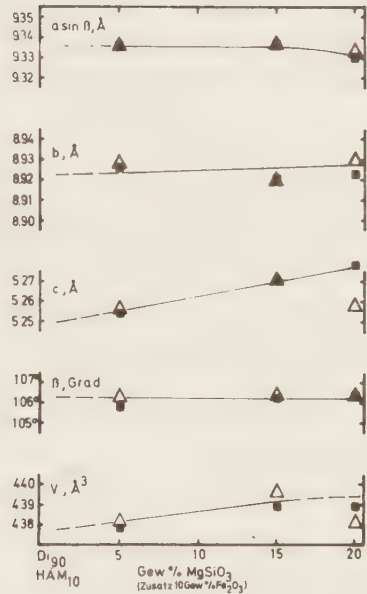
Die Paragenese Diopsid + Hämatit + Magnetit wird bei $\text{di}_{87.5} \text{en}_{2.5} \text{hem}_{10}$ und 1250°C und Mg-Zunahme durch Diopsidmischkristalle ersetzt. Das Stabilitätsfeld dieser Diopsidmischkristalle hat seine untere Grenze bei $\text{di}_{81.5} \text{en}_{8.5} \text{hem}_{10}$ und einer Temperatur von 1095°C . Zu höheren Temperaturen weitet sich dieses Stabilitätsfeld unter Erhöhung der Enstatitkomponente bis zu einer Zusammensetzung von $\text{di}_{70.5} \text{en}_{19.5} \text{hem}_{10}$ und $1250^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ aus. Die Gitterparameterbestimmung für die Diopsidmischkristalle ergab folgende Daten (Tab. 7; Abb. 9):

Zusammensetzung	kristallisiert bei $^{\circ}\text{C}$	a, Å	b, Å	c, Å	β , Grad	v, Å ³
$\text{di}_{85} \text{en}_5 \text{hem}_{10}$	1050	9.336	8.9257	5.2541	105.83	437.83
	1200	9.337	8.9275	5.2565	106.37	438.16
$\text{di}_{75} \text{en}_{15} \text{hem}_{10}$	1050	9.337	8.9202	5.2707	106.31	438.98
	1200	9.337	8.9202	5.2707	106.31	438.98
$\text{di}_{70} \text{en}_{20} \text{hem}_{10}$	1050	9.330	8.9227	5.2773	106.45	439.67
	1200	9.334	8.9302	5.2567	106.31	438.17

Tab.7 : Gitterkonstanten von Diopsidmischkristallen mit Zugabe von 10 Gew.% Fe_2O_3 .

Die Paragenese Diopsid + Hämatit wird bei Zusammensetzungen, deren Enstatitgehalt zwischen 1000°C und 1090°C größer als 9 Gew.% ist, durch Diopsid + Protoenstatit + Hämatit ersetzt.

Abb. 9: Gitterkonstanten von Diopsidmischkristallen entlang des Schnittes Diopsid - Enstatit mit Zusatz von 10 Gew. % Fe_2O_3 bei verschiedenen Temperaturen.
(■ bei 1050°C, ▲ bei 1200°C)



Bei den Zusammensetzungen $\text{di}_{3.5} \text{en}_{86.5} \text{hem}_{10}$ (1000 °C) und $\text{di}_{6.5} \text{en}_{83.5} \text{hem}_{10}$ (1250 °C) wird Diopsid instabil. Es existiert auf der Mg-reichen Seite des Schnittes nur ein Zweiphasenfeld, das aus Protoenstatit und Hämatit besteht.

Oberhalb 1210 °C tritt zu dieser Paragenese Enstatit und Hämatit als neue Phase Magnetit hinzu. Ebenfalls bei 1210 ± 5 °C beginnen sich zwischen $\text{di}_{74} \text{en}_{16} \text{hem}_{10}$ und $\text{di}_{51} \text{en}_{39} \text{hem}_{10}$ die ersten Pigeonite auszuscheiden. Zwischen dem ersten Auftreten von Pigeonit und Magnetit besteht jedoch kein Zusammenhang. 1. Pigeonit und Mag-

netit treten nicht nebeneinander auf. Die ternären Phasenbeziehungen zeigen, daß die Stabilitätsfelder von Magnetit und Pigeonit durch die Konode Diopsid und Protoenstatit voneinander getrennt sind. 2. Die untere Stabilitätsgrenze von Pigeonit kann nicht genau erfaßt werden. Die Gründe hierfür sind bereits bei einer früheren Gelegenheit erläutert worden. Die Umwandlung von Hämatit in Magnetit fällt also nicht mit der unteren Stabilitätsgrenze von Pigeonit zusammen. Man kann nun daraus folgern, daß Pigeonit nicht allein durch die Gegenwart von Fe^{+2} stabilisiert wird.

Der Schmelzbeginn ist in diesem Diagramm bei $1250^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Die Liquidusphasen sind Diopsidmischkristalle, Olivinmischkristalle, Protoenstatitmischkristalle und Pigeonitmischkristalle. Sie bilden die stabilen Phasenassoziationen aus Diopsid + Olivin + Schmelze; Diopsid + Olivin + Pigeonit + Schmelze; Pigeonit + Olivin + Protoenstatit + Schmelze und Olivin + Protoenstatit + Schmelze. Dazu kommen noch die Zweiphasenfelder Diopsid + Schmelze sowie Olivin + Schmelze. Die Olivine haben in diesem Schnitt folgende Zusammensetzungen:

Tab. 8: Mol. % Fayalit in den primären Olivinen.

Zusammensetzung	Mol.% Fayalit	Temperatur $^{\circ}\text{C}$
$\text{di}_{60} \text{ en}_{30} \text{ hem}_{10}$	9.0	1390
$\text{di}_{50} \text{ en}_{40} \text{ hem}_{10}$	9.0	1390
$\text{di}_{40} \text{ en}_{50} \text{ hem}_{10}$	7.0	1410
$\text{di}_{30} \text{ en}_{60} \text{ hem}_{10}$	5.0	1450
$\text{di}_{20} \text{ en}_{70} \text{ hem}_{10}$	3.0	1450

Diopsidmischkristalle beginnen also bei Zugabe von 10 Gew. % Fe_2O_3 bereits bei $1250^\circ \pm 5^\circ\text{C}$ zu schmelzen. Protoenstatitmischkristalle sind entlang dieses Schnittes in keinem Stabilitätsfeld mehr vorhanden.

4. DER SCHNITT DIOPSID - MAGNESIUMFERRI-TSCHERMAK'S-MOLEKÜL

(MFTs)

Entlang des Schnittes $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{MgFe}^{+3}\text{Fe}^{+3}\text{SiO}_6$ sind bei einer Atmosphäre Druck Diopsidmischkristalle (cpx_{ss}), Protoenstatitmischkristalle (Pr_{ss}), Olivinmischkristalle (ol_{ss}), Hämatit (hem) und oberhalb $1210^\circ \pm 5^\circ\text{C}$ Magnetit sowie Schmelze (L) stabil.

Diopsidmischkristalle können im Subsolidus zwischen 15 Gew. % (1050°C) und 20 Gew. % (1250°C) MFTs = $\text{MgFe}^{+3}\text{Fe}^{+3}\text{SiO}_6$ aufnehmen, wobei CaMgSi durch $\text{MgFe}^{+3}\text{Fe}^{+3}$ ersetzt wird. Das Ausmaß dieser Substitution wird durch die Bestimmung der Gitterparameter festgelegt. Zur Berechnung wurden folgende Reflexe vermessen:

(021), (220), (221), (310), (131), (311), ($31\bar{1}$), (330), (331), (041), (240), (531).

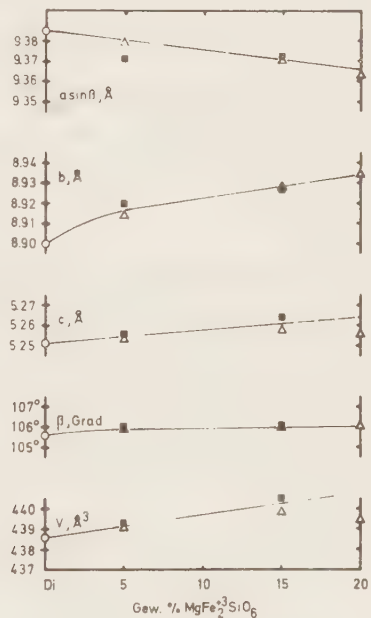
Tabelle (9) und Abbildung (11) zeigen die Ergebnisse, die mit den Daten von J.R. CLARK (1969), die sie an natürlichen Diopsiden erhalten hat verglichen sind.

Der Vergleich zeigt, daß $a \cdot \sin \beta$ abnimmt; b , c , V sowie der Winkel β zunimmt, wenn der Gehalt an MFTs in den Diopsidmischkristallen erhöht wird.

Zusammensetzung	kristallisiert bei °C	a, sin θ , Å	b, Å	c, Å	β , Grad	v, Å ³
Diopsid	subsolidus	9.385	8.899	5.251	105.63	438.60
(Clark & al., 1969)						
Di ₉₅ MFTs ₅	1050	9.371	8.9198	5.2556	105.96	439.25
	1200	9.379	8.9138	5.2576	105.86	439.13
Di ₈₅ MFTs ₁₅	1050	9.372	8.9398	5.2646	106.09	440.46
	1200	9.370	8.9283	5.2581	105.99	439.88
Di ₈₀ MFTs ₂₀	1200	9.363	8.9318	5.2558	106.04	439.53

Tab. 9: Gitterkonstanten der Diopsidmischkristalle mit zunehmendem MFTs- Gehalt.

Abb. 11: Gitterkonstanten von Diopsidmischkristallen entlang des Schnittes Diopsid - Magnesiumferri-Tschermak's-Molekül bei verschiedenen Temperaturen.
(■ bei 1050°C, ▲ bei 1200°C)



Die Substitution von $\text{MgFe}^{+3}\text{Fe}^{+3}$ für CaMgSi bewirkt im Bereich von 1050 °C und 1200 °C eine Vergrößerung der Einheitszelle um 0.4 %. Der Vergleich der tetraedrischen Distanzen von Si - O (1.61 Å) und Fe^{+3} - O (1.83 Å),

der Abstände in den Oktaederlücken von $Mg - O$ ($2.07 \text{ \AA}$) und $Fe^{+3} - O$ ($2.01 \text{ \AA}$) sowie der Distanzen der 8 er Plätze von $Ca - O$ ($2.47 \text{ \AA}$) und $Mg - O$ ($2.07 \text{ \AA}$) zeigt, daß Fe^{+3} eine Aufweitung der Tetraederlücken und eine Schrumpfung der Oktaeder verursacht. Mg , das sechsfach von Sauerstoff koordiniert wird, aber auch in die 8 er Lücken eingebaut ist, bewirkt bei der Substitution von $CaMgSi$ gegen $MgFe^{+3}Fe^{+3}$ ebenfalls eine Schrumpfung dieser Lücke. Der Ersatz von Si gegen Fe^{+3} bewirkt also eine Vergrößerung von c . Die Zunahme von b und die Verringerung von a .sin β wird durch die Substitution von Fe^{+3} für Mg auf den Oktaederplätzen verursacht. Der Ersatz von Mg gegen Ca auf den M II Positionen hat die Abnahme des Winkels β zur Folge (WITTAKER, 1960).

Als weiterer Beweis für das Ausmaß der Substitution kann die Trennung verschiedener Paare bestimmter Reflexe verwendet werden (Abb. 12). Als besonders geeignet haben sich die Reflexpaare (240) - (041) sowie (221) - (002) erwiesen. Sie sind bereits von Huckenholz et al. (1969) benützt worden.

Die Mischkristallbildung zwischen Diopsid und Magnesiumferri-Tschermak's-Molekül ist bei 20 Gew.% und $1250^{\circ}C$ beendet. Beim Abkühlen wird dieser Grenzmischkristall instabil. Er zerfällt zu Diopsid + Hämatit + Magnetit, der unterhalb $1210^{\circ} \pm 5^{\circ}C$ zugunsten von Hämatit verschwindet. Durch Hinzufügen von MFTs geht die Phasenassoziation $cpx_{ss} + hem$ bei $di_{31}^{MFTs}_{69}$ ($1050^{\circ}C$) und $di_{36}^{MFTs}_{64}$ ($1210^{\circ}C$)

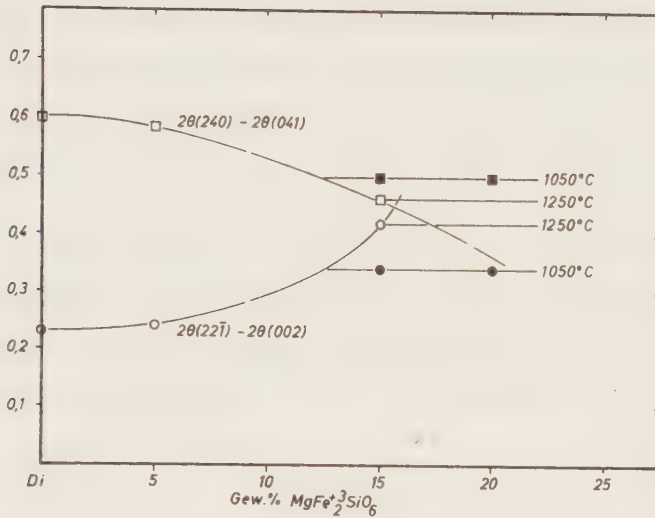


Abb. 12: Änderung der Winkeltrennung von $2\theta(240) - 2\theta(041)$ und $2\theta(221) - 2\theta(002)$ innerhalb des Stabilitätsbereiches von Diopsid entlang der Verbindung Diopsid - Magnesiumferri-Tschermak's-Molekül (MFTs). ■● Diopsidgrenzmischkristalle aus der Assoziation mit Eisenoxdmineralien.

in Diopsid + Hämatit + Protoenstatit über. Zu dieser Phasenassoziation kommt oberhalb 1210°C als vierte Phase noch Magnetit hinzu. Auf der Eisen-Magnesium-reichen Seite ist Diopsid nicht beständig.

Der Schmelzbeginn liegt in diesem Diagramm bei $1250^\circ \pm 5^\circ\text{C}$. Hämatit ist nun nicht mehr stabil. Als neues Mineral tritt Olivin auf. Seine Zusammensetzung liegt nun nicht mehr in der ternären Fläche Diopsid - Enstatit - Hämatit, sondern

im quaternären Raum Diopsid - SiO_2 - MgO - Fe_2O_3 , einem Teil des Vierkomponentensystems CaO - MgO - SiO_2 - Fe_2O_3 . Bei einer Zusammensetzung von Diopsid₇₀ Magnesiumferri-Tschermak's-Molekül₃₀ und einer Temperatur von $1295^\circ \pm 5^\circ\text{C}$ reagieren Magnetit- und Diopsid unter der Bildung von Schmelze.

Die Bestimmung des zweiwertigen Eisens ergibt (Abb. 13), daß bei Zunahme des Tschermak's-Moleküls der Gehalt an Fe^{+2} bei 1050°C abnimmt, bei Temperaturen von 1500°C etwa gleichbleibt.

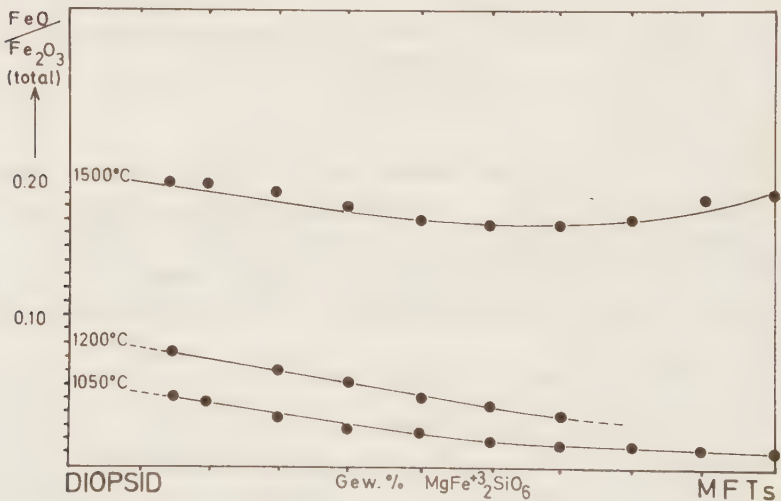


Abb. 13: Die Verhältnisse von $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Gesamt) verschiedener Zusammensetzungen im System Diopsid - MFTs bei 1050°C , 1200°C und 1500°C .

ISOTHERME PHASENBEZIEHUNGEN INNERHALB DES SYSTEMS DIOPSID -
ENSTATIT - HÄMATIT BEI 1 atm UND TEMPERATUREN VON 1150 °C,
1240 °C, 1255 °C, 1310 °C, 1390 °C.

In isobar, isothermen Darstellungen sollen die Beziehungen der im System auftretenden Phasen bei Temperaturen von 1150 °C, 1240 °C, 1255 °C, 1310 °C und 1390 °C aufgezeigt und erläutert werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf eine Hervorhebung der verschiedenen Zwei- und Dreiphasenfelder durch "tie lines" verzichtet.

5.1 ISOTHERME PHASENBEZIEHUNGEN BEI 1150 °C.

(Abb. 15)

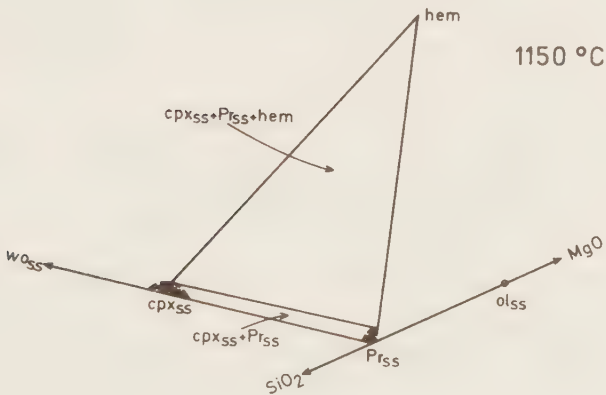


Abb. 15. Die isothermen Phasenbeziehungen im System Diopsid-
Enstatit - Hämatit bei 1 atm und 1150 °C.

Die stabilen Phasen sind Diopsidmischkristalle (cpx_{ss}), Protoenstatitmischkristalle (Pr_{ss}) und Hämatitkristalle (hem). Die Mischungslücken werden durch die Paragenesen der angrenzenden Phasen gebildet. So existieren folgenden Zweiphasenfelder: $\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{Pr}_{\text{ss}}$; $\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{hem}$; $\text{hem} + \text{cpx}_{\text{ss}}$. Den weitaus größten Teil der ternären Fläche nimmt das Dreiphasenfeld aus Diopsid + Protoenstatit + Hämatit ein.

5.2. ISOTHERME PHASENBEZIEHUNGEN BEI 1240 °C

(Abb. 16)

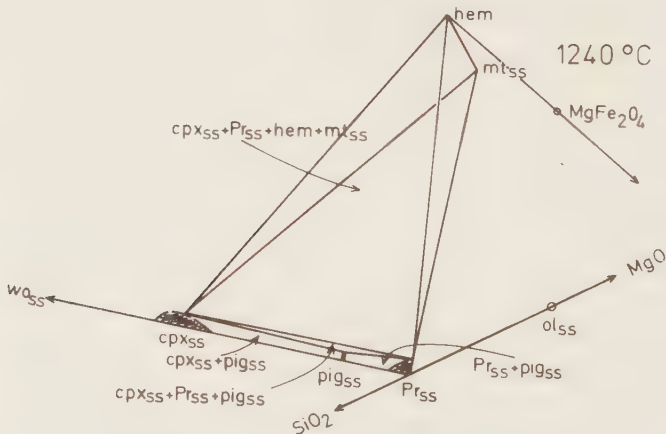


Abb. 16: Isotherme Phasenbeziehungen im System Diopsid - Enstatit - Hämatit bei 1 atm und 1240 °C.

Als stabile Phasen treten wiederum Diopsidmischkristalle (cpx_{ss}), Protoenstatitmischkristalle (Pr_{ss}) und Hämatit (hem) auf. Daneben beginnen Hämatite sich zu Magnetit -

mischkristallen (mt_{ss}) umzuwandeln. Die Zusammensetzung dieser Magnetite verändert sich mit zunehmendem Mg-Einbau in Richtung Magnesioferrit (bis zu 38 Gew.% MgO). Es bilden sich somit die Phasenassoziationen aus $cpx_{ss} + hem + mt_{ss}$ und $Pr_{ss} + hem + mt_{ss}$. Das Zweiphasenfeld $cpx_{ss} + Pr_{ss}$ existiert nicht mehr. Pigeonit tritt als neue Phase auf, dessen mittlerer Stabilitätsbereich bei $di_{19} - en_{78} - hem_3$ liegt. Durch das Auftreten dieser neuen Phase kommt es zur Ausbildung neuer Zwei- und Dreiphasenfelder. Si finden wir auf der diopsidreichen Seite eine Phasenassoziation aus Diopsid $_{ss}$ und Pigeonit $_{ss}$, auf der enstatitreichen Seite dagegen eine von Pigeonit $_{ss}$ und Protoenstatit $_{ss}$. Alle drei Pvroxenphasen sind durch ein Dreiphasenfeld verbunden. Der größte Teil der nun bereits pseudo-ernären ternären Fläche wird von der Paragenese $cpx_{ss} + Pr_{ss} + hem + mt_{ss}$ ausgefüllt.

5.3 ISOTHERME PHASENBEZIEHUNGEN BEI 1255 °C.

(Abb. 17)

Neben den bisher stabilen Phasen Diopsid $_{ss}$ (cpx_{ss}), Protoenstatit $_{ss}$ (Pr_{ss}), Pigeonit $_{ss}$ (pig_{ss}) und Magnetit $_{ss}$ (mt_{ss}) kristallisieren Olivinmischkristalle (ol_{ss}). Hämatite sind nicht mehr stabil. Mit dem Erscheinen von Olivin einerseits und Schmelze andererseits bilden sich zwei Phasen, die nicht mehr in der Fläche Diopsid - Enstatit - Hämatit liegen, sondern außerhalb. Betrachtet man

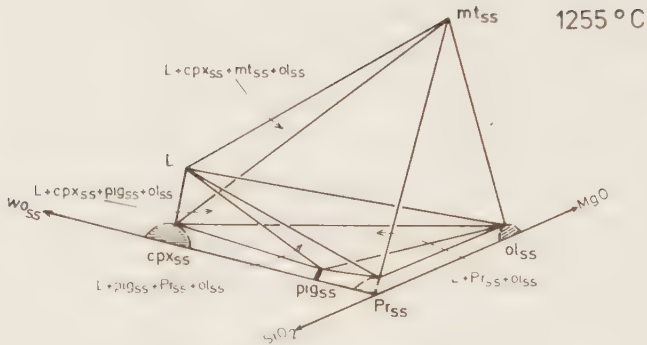


Abb. 17: Isotherme Phasenbeziehungen im System Diopsid - Enstatit - Hämatit bei 1 atm und 1255 °C.

die pseudoternäre Fläche $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{MgSiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ innerhalb des Vierkomponenten-Systems $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ so liegt Olivin auf der Si-untersättigten Seite. Die mit ihm koexistierende Schmelze (L) liegt ebenfalls nicht in der Fläche. Sie muß reicher an SiO_2 sein. Als Einphasenfelder in der pseudoternären Fläche sind Diopsidmischkristalle (cpx_{ss}), Protoenstatitmischkristalle (Pr_{ss}), Pigeonitmischkristalle (pig_{ss}) sowie Magnetitmischkristalle (mt_{ss}) anzutreffen. In der Fläche liegen weiterhin die Phasenfelder $\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}}$, $\text{pig}_{\text{ss}} + \text{Pr}_{\text{ss}}$ und $\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{mt}_{\text{ss}}$. Der restliche Teil der Fläche wird durch die Konode Olivin + Schmelze, die die Fläche Diopsid - Enstatit - Magnetit durchstößt in folgende Phasenvolumina aufgeteilt: Diopsid + Magnetit + Schmelze; Diop-

sid + Magnetit + Olivin + Schmelze; Diopsid + Olivin + Schmelze; Diopsid + Pigeonit + Olivin + Schmelze; Pigeonit + Protoenstatit + Olivin + Schmelze sowie Protoenstatit + Olivin + Schmelze.

5.4 ISOTHERME PHASENBEZIEHUNGEN BEI 1310 °C

(Abb. 18)

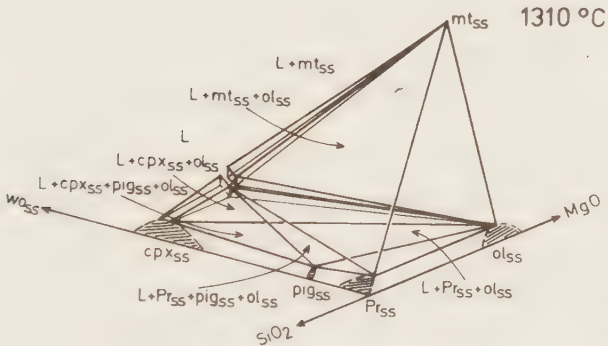


Abb. 18: Isotherme Phasenbeziehungen im System Diopsid - Enstatit - Hämatit bei 1 atm und 1310 °C.

Bei dieser Temperatur sind die Phasenbeziehungen besser überschaubar. Wenn die Schmelzzusammensetzung die Konode Diopsid - Magnetit erreicht, kommt es zu folgender Reaktion: $\text{cpx}_{ss} + \text{mt}_{ss} \rightleftharpoons \text{L}$. Das hat zur Folge, daß ein Feld in dem Diopsid neben Magnetit beständig wäre nicht mögliche sein kann. Somit wird die pseudoternäre

Fläche in einen pyroxenreicheren und einen eisenoxidreicheren Teil getrennt. Es existiert kein Phasenfeld mehr in dem Diopsidmischkristalle neben Magnetitmischkristalle beständig sind. Die erste Schmelze erscheint in der Fläche. Das bedeutet aber nun nicht, daß die mit den einzelnen Phasen koexistierende Schmelze ebenfalls in der Fläche liegt. Sie verschiebt sich mit steigender Temperatur immer mehr in Richtung auf Olivin. Neu ist, daß bei dieser Temperatur die Phasenassoziation von Olivin + Schmelze, die zwar im isothermen Schnitt von 1255°C ebenfalls angenommen werden muß, aber noch nicht in diesem $T - x$ Diagramm zu erkennen ist, auftritt. Dieses variable Zweiphasenvolumen trennt das Zweiphasenvolumen $\text{Magnetit}_{\text{ss}}$ + Schmelze und das Dreiphasenvolumen mt_{ss} + ol_{ss} + L, das den größten Teil innerhalb des Systems beansprucht von den Phasenassoziationen, in denen Pyroxene zusammen mit Schmelze und Olivinmischkristallen vergesellschaftet sind. Die Diopsidmischkristalle bauen weiterhin Mg ins Gitter ein. Ebenso steigert Protoenstatit seinen Gehalt an an Ca-reichen Pyroxenmolekülen-

5.5 ISOTHERME PHASENBEZIEHUNGEN BEI 1390°C

(Abb. 19)

Die stabilen Phasen sind hier noch Diopsidmischkristalle (cpx_{ss}), Protoenstatitmischkristalle (Pr_{ss}), Magnetitmischkristalle (mt_{ss}) und Olivinmischkristalle (ol_{ss}). Es existieren keine Pigeonite mehr. Gleichzeitig mit ihrem Verschwinden lösen sich auch die Zweiphasenfelder im pseudo-

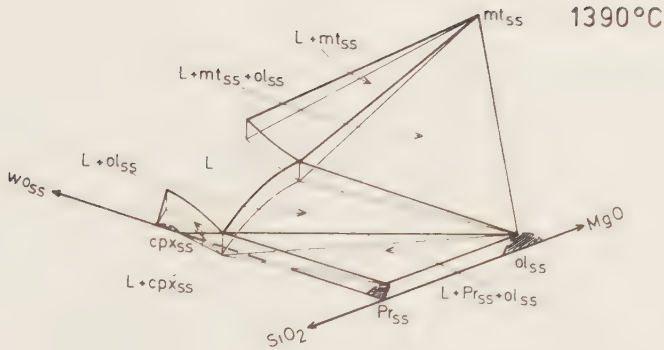


Abb. 19: Isotherme Phasenbeziehungen im System Diopsid - Enstatit - Hämatit bei 1 atm und 1390 °C.

ternären System auf. Es gibt nur noch Mehrphasenfelder zusammen mit Schmelze, die auf der Ca-reichen Seite die Konode $cpx_{ss} + Pr_{ss}$ unterbricht.

6. DAS SCHMELZDIAGRAMM

(Abb. 21)

Die Abbildung zeigt die Liquidusoberfläche des Systems Diopsid - Enstatit - " Fe_2O_3 " bei Atmosphären Druck. Das Diagramm ist nicht ternär, da die Zusammensetzungen der kristallinen Phasen " Fe_2O_3 " und Olivin nicht in der Fläche liegen. Die Daten für die Schmelzpunkte der reinen kristallinen Phasen stammen für Diopsid mit 1391.5 °C von BOYD & SCHAIRER (1964) ebenso wie der Wert für Olivin mit 1577 °C. MUAN & PHILLIPS (1957) bestimmten den

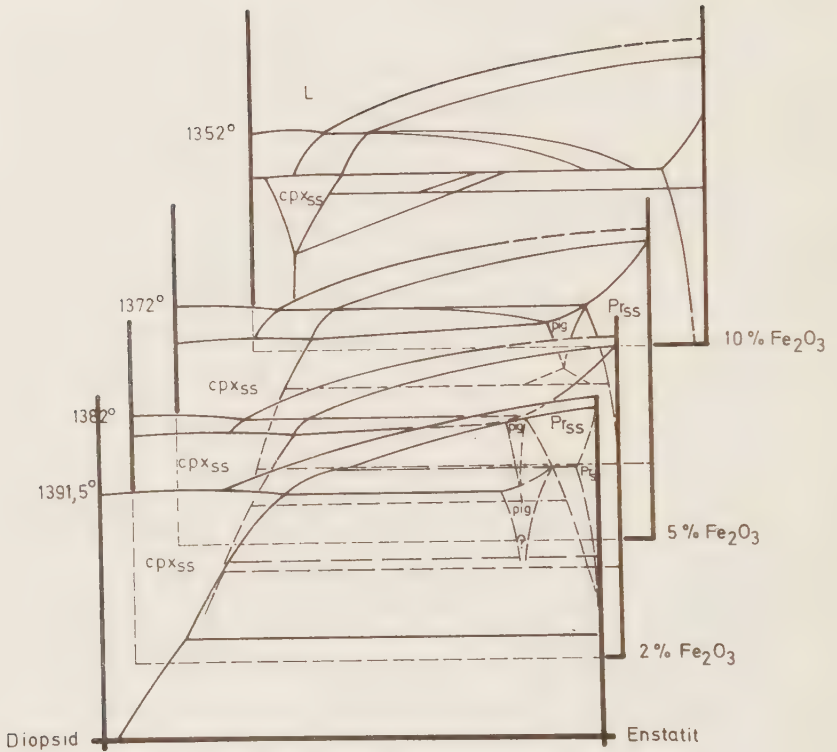


Abb. 20: Die verschiedenen T - x Diagramme zusammengesetzt veranschaulichen die räumliche Ausdehnung der Stabilitätsbereiche von cpx_{ss} , pig_{ss} und Pr_{ss} .

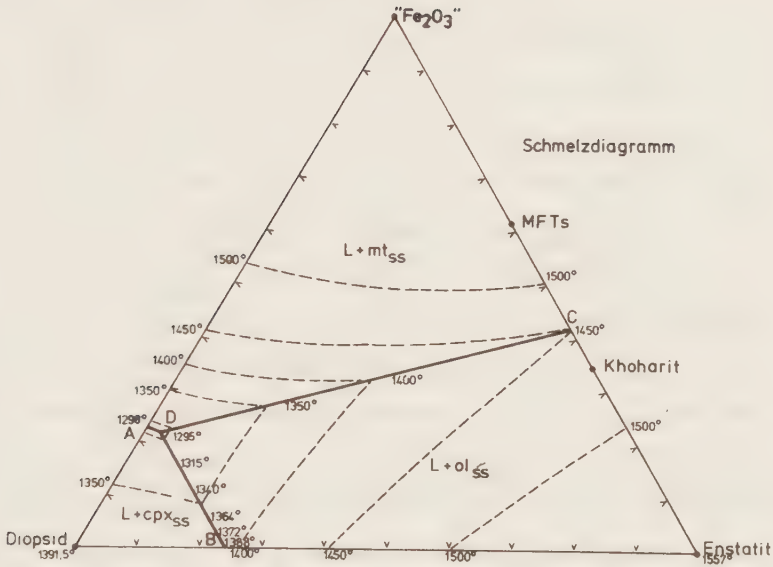


Abb. 21: Das System Diopsid - Enstatit - " Fe_2O_3 " bei 1 atm Druck und Schmelzetemperaturen.

Schmelzpunkt für " Fe_2O_3 " mit 1566 °C. Die Daten für den Punkt A bei 1298 °C stammen von D.C. PRESNALL (1966) und für den Punkt B bei 1388 °C von BOYD & SCHAIRER (1964). Der Punkt C wurde durch Interpolation bei einem Wert von ca. 1450 °C festgelegt. Der Punkt D ist ein Durchstoßpunkt oder "piercing point" einer quaternären, univarianten Kurve durch die Fläche Diopsid - Enstatit - " Fe_2O_3 ". Entlang dieser Linie sind die drei kristallinen Phasen Diopsidmischkristalle, Olivinmischkristalle und Magnetitmischkristalle zusammen mit Schmelze beständig. Die genaue Lage dieser univarianten Kurve im Vierkompo-

nenten System $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{"Fe}_2\text{O}_3\text{"}$ ist nicht bekannt. Die durchgezogenen Linien AD, BD und CD trennen die primären Phasenvolumina $\text{L} + \text{mt}_{\text{ss}}$ und $\text{L} + \text{cpx}_{\text{ss}}$, $\text{L} + \text{cpx}_{\text{ss}}$ und $\text{L} + \text{ol}_{\text{ss}}$ sowie $\text{L} + \text{ol}_{\text{ss}}$ und $\text{L} + \text{mt}_{\text{ss}}$ voneinander. Sie sind keine univarianten Linien, sondern die Schnittpuren der divarianten Flächen. Entlang dieser Linie sind 2 Kristallphasen und Schmelze im Gleichgewicht.

Vergleicht man die Lage dieses "piercing point's" mit natürlichen Paragenesen und Gesteinen so bietet sich vor allem der Jacupirangit aus der Familie der Pyroxenite (TRÖGER, 1935) als gutes Beispiel an. Er ist zwar reich an TiO_2 , seine Hauptzusammensetzung fällt jedoch fast genau mit dem Punkt D ($\text{di}_{76} \text{en}_{2.5} \text{hem}_{21.5}$) zusammen.

D. GEOLOGISCHE DISKUSSION

Das Ergebnis dieser Arbeit beleuchtet die Bildung der Fe-reichen Diopside und Enstatite bei magmatischen Temperaturen und Atmosphären-Druck. Dabei kommt es vor allem darauf an zu zeigen wie groß die Bereitschaft beider Pyroxene ist überschüssiges Fe^{+3} , das nicht durch Na_2O zur Akmitbildung verwendet wird in der Form des Tschermak's-Moleküls in ihr Gitter einzubauen.

Das Ergebnis dieser Versuche zeigt, daß Na-freie Klinopyroxene bis zu 19 Gew. % Magnesiumferri-Tschermak's-Moleküle (MFTs) aufnehmen können. Bei dieser Mischkristallbildung kommt es zu einer Substitution von CaMgSi gegen $\text{MgFe}^{+3}\text{Fe}^{+3}$. In Na-freien Orthopyroxenen können lediglich

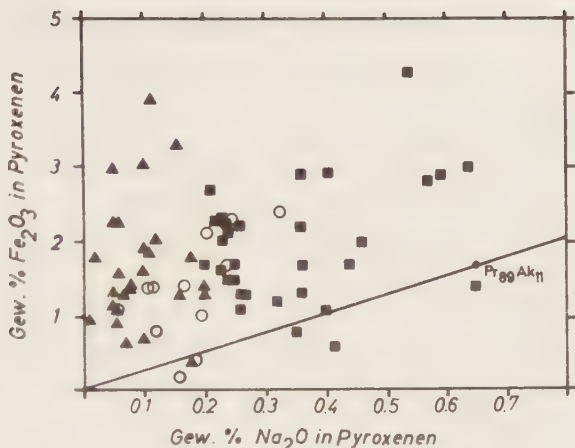


Abb. 22: Fe₂O₃- und Na₂O-Gehalte (Gew.%) natürlicher Ca-reicher und Ca-armer Pyroxene. Die durchgezogene Linie gibt best. Akmitgehalte in den Pyroxenen z.B. Pr₈₉Ak₁₁ wieder. (▲=Enstatit, ○=Pigeonit, ■=Diopsid. Referenzen siehe S. 50/51)

bis zu 7 Gew.% Kalziumferri-Tschermak's-Molekül (FTs) enthalten sein. MgMgSi werden in diesen Ca-armen Pyroxenen gegen CaFe⁺³Fe⁺³ ersetzt.

Vergleiche mit natürlichen Pyroxenen ergeben, daß sie, wenn auch in wesentlich geringerem Maße das nicht durch Na₂O gebundene Fe⁺³ als Ferri-Tschermak's-Molekül aufnehmen können. Die Klinopyroxene der großen Intrusivkomplexe wie Bushveld, Stillwater und Skaergaard sowie der weitverbreiteten Tholeiitbasalte und "high alumina" Basalte und ihrer Derivate enthalten ebenso wie die Orthopyroxene der gleichen Gesteinstypen neben Akmit- auch Ferri-Tschermak's-Moleküle.

Analysen von ESKOLA (1952), HOWIE (1955), MUIR & TILLEY (1958), BROWN (1957, 1963), CARMICHAEL (1964) und H.H. KUNO (1950) für die Orthopyroxene und von KUNO & SAWATARI (1934),

H.H. HESS (1949), MUIR (1952), MURRAY (1954), HOWIE (1955), BROWN (1957), O'HARA (1961), AOKI (1964), ONUKI (1966), F.B. ATKINS (1969), T. KONDA (1970) und M. GIROD (1971) für die Klinopyroxene verdeutlichen die Austauschbereitschaft von MgSi und CaMgSi gegen $\text{Fe}^{+3}\text{Fe}^{+3}$, ohne daß Na eine wesentliche Rolle spielt.

F.B. ATKINS (1969) hat die Pyroxene des Bushveldkomplexes untersucht. Er bestimmte die mittlere Zusammensetzung der frühausgeschiedenen Klinopyroxene mit $\text{Di}_{77.2}\text{En}_{7.1}\text{Hd}_{8.0}\text{Ac/Jd}_{2.9}\text{Tsch}_{4.8}$. Der Akmitgehalt beträgt 1.5 Mol.%, während der Magnesiumferri-Tschermak'-Molekül-Anteil gleich null ist. Mit fortschreitender Differentiation verändert sich die Zusammensetzung bis zu $\text{Di}_{2.9}\text{En}_{12.8}\text{Hd}_{72.9}\text{Ac}_{1.6}\text{Tsch}_{9.8}$. Die Akmitkomponente beträgt nun 1.6 Mol.% und die Magnesiumferri-Tschermak's-Moleküle beanspruchen bereits 5.08 Mol.% für sich. Der Gehalt an Fe^{+3} nimmt somit während der Differentiation der Schmelze zu, während der Gehalt an Na_2O in den Klinopyroxenen des Bushveldes zunächst von 0.41 Gew.% auf 0.19 Gew.% abnimmt und dann wieder etwas (bis ca 0.23 Gew.%) ansteigt. Die mittlere Zusammensetzung der koexistierenden, Ca-armen Pyroxene liegt in den Basalserien bei $\text{Di}_{2.4}\text{En}_{83.5}\text{Fs}_{10.6}\text{Tsch}_{3.5}$, wobei der Anteil der Kalziumferri-Tschermak's-Moleküle (FTs) 0.96 Mol.% beträgt. Sie verändert sich zu den oberen Serien zu $\text{Di}_{12.8}\text{En}_{48.7}\text{Fs}_{33.5}\text{Ac}_{0.7}\text{Tsch}_{4.3}$, wobei der FTs-Anteil auf 1.22 Mol.% angestiegen ist.

Ähnlich ist die Entwicklung der Pyroxene der Stillwater-intrusion. HESS (1956) bestimmte die Zusammensetzung der frühausgeschiedenen, Ca-reichen Pyroxene mit $\text{Di}_{58.7}\text{En}_{19.7}\text{Hd}_{12.1}\text{Ac/Hd}_{2.5}\text{Tsch}_{7.0}$, die sich bei den Klinopyroxenen

in den hangenden Serien zu einer Zusammensetzung von $Di_{41.3} En_{19.7} Hd_{29.4} Ac/Hd_{1.6} Tsch_{8.7}$ verändert. Mit Zunahme an Fe^{+3} nimmt der Gehalt an Ferri-Tschermak's-Molekülen (MFTs) von 0.68 Mol.% in den Basalserien bis auf 1.21 Mol.% in den oberen Serien zu.

Die mittlere Zusammensetzung liegt für die frühausgeschiedenen, Mg-reichen Pyroxene bei $Di_{3.9} En_{82.5} Fs_{9.5} Ac_{0.3} Tsch_{3.8}$. Der Akmitgehalt beträgt 0.3 Mol.%. Das Kalziumferri-Tschermak's-Molekül ist bis zu 1.2 Mol.% am Aufbau der Pyroxene beteiligt. Die Orthopyroxene der "oberen Serien" sind chemisch aus $Di_{4.2} En_{78.5} Fs_{13.8} Ac_{0.3} Tsch_{3.2}$ aufgebaut. Der Akmitgehalt ist somit während der Kristallisationsdifferentiation mit 0.3 Mol.% annähernd konstant geblieben. Eine größere Veränderung hat dagegen die FTs-Komponente erfahren. Die Abnahme von 1.2 Mol. % auf 0.3 Mol.% ist wohl damit zu begründen, daß die Oxydationsbedingungen der frühausgeschiedenen und spätausgeschiedenen Orthopyroxene sehr unterschiedlich waren.

Die Entwicklung des Pyroxenchemismus der Skaergaardintrusion (MUIR, 1952) weicht dagegen etwas von dem im Bushveld und Stillwater beobachteten Verlauf etwas ab. Die Zusammensetzung der Klinopyroxene aus den Basalserien ist $Di_{30.1} Hd_{41.6} En_{22.3} Ac_{1.4} Tsch_{4.0}$. Sie verändert sich mit fortschreitender Differentiation zu $Di_{15.3} Hd_{59.0} Ac_{4.7} Fs_{18.2} Tsch_{2.9}$.

Die Gehalte an Na_2O nehmen während der Differentiation deutlich zu und erreichen mit 0.78 Gew.% ihren höchsten Wert, entsprechend einem Gehalt an Akmitkomponente von 4.73 Mol.%. Aus dem vorhandenen Analysenmaterial ist es jedoch nicht

möglich die Entwicklung der Ferri-Tschermak's-Komponente zu ersehen. Die Entwicklung der Orthopyroxene und der in ihnen enthaltenen Akmit- und Tschermak's-Komponenten kann aus Mangel an chemischen Analysen nicht aufgezeigt werden. Die Analysen der Pyroxene aus den Tholeiithasalten zeigen ähnliche Werte für Ferri-Tschermak's-Moleküle und die Akmitkomponente. O'HARA (1961) analysierte einen Augit aus einem Peridotit von Scourie mit 0.54 Gew.% Na_2O entsprechend 3.01 Mol.% Akmitkomponente und 0.33 Mol.% Magnesiumferri-Tschermak's-Molekül. Aus dem gleichen Gestein untersuchten MUIR & TILLEY (1958) eine Hypersthen und analysierten ihn bei 0.06 Gew.% Na_2O mit 0.33 Mol.% Akmitkomponente und 1.48 Mol.% Kalziumferri-Tschermak's-Komponente. AOKI (1971) bearbeitete eingehend den Pyroxengabbro von Itinome-gata. Er fand, daß in den Klinopyroxenen die Akmitgehalte mit zunehmender Differentiation von 1.04 Mol.% bis auf 2.46 Mol.% steigen wogegen die Gehalte an Magnesiumferri-Tschermak's-Molekül bei 3.64 Mol.% ihren maximalen Wert erreicht haben. Die Akmitgehalte in den Orthopyroxenen des gleichen Basalttyps liegen wesentlich niedriger. Sie erreichen mit 1.02 Mol.% ihren höchsten Wert, während die Kalziumferri-Tschermak's-Gehalte maximal 1.51 Mol.% erreichen können. H.KUNO (1950) berichtet von nahezu Na-freien (0.04 Gew.%) Klino- und Orthopyroxenen in den Andesiten des Hakone Vulkans, wobei die Anteile an Ferri-Tschermak's-Molekülen mit 2.60 Mol.% (MFTs) und 1.53 Mol.% (FTs) entsprechend hoch sind. Den höchsten Gehalt an Magnesiumferri-Tschermak's-Molekülen fand M. GIROD (1971) in einem Klinopyroxen aus dem Dolerit

der Insel Saint Paul mit 7.85 Mol.% (MFTs) bei 2.92 Mol.% Akmitkomponente. Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß in den Basalten und mafischen Gesteinen, die den stärksten Oxydationsbedingungen ausgesetzt sind, sowohl in den Klinopyroxenen wie auch in den Orthopyroxenen die höchsten Gehalte an Ferri-Tschermak's-Molekülen anzutreffen sind.

Bei den Untersuchungen im System Diopsid - Enstatit - Hämatit, die die Bildung von "Ferridiopsid" und "Ferrienstatit" bei magmatischen Temperaturen unter Atmosphären-Druck zeigen, kann ein Pigeonit lokalisiert werden, dessen Fe^{+2} -Gehalt so gering ist, daß er unter der Konzentration von 20 Mol.% FeSiO_3 liegt, die unter terrestrischen Bedingungen nötig ist, um die Bildung von Pigeonit zu ermöglichen. Pigeonite mit Mol-Gehalten von weniger als 20 % sind bisher weder in den großen Intrusivgebieten wie Stillwater, Bushveld und Skaergaard noch in den tholeiitischen Basalten gefunden worden. Der einzige Nachweis für das Auftreten von Pigeoniten mit geringen Fe-Gehalten oder frei von Fe haben FREDERIKSON & REID (1965) in einer Chondrule aus dem Chondrit-Meteoriten von Chaidpur erbracht. Die Chondrule besteht aus Olivin und Klinopyroxen, die in einem Glas albitischer Zusammensetzung eingeschlossen sind. Der Gehalt an $\text{CaO} - \text{FeO}$ in diesen Klinopyroxenen ist so niedrig, daß es sich um Pigeonit mit geringen Fe-Gehalten handeln dürfte.

Das Auftreten dieser Pigeonite setzt also ganz bestimmte Bildungsbedingungen voraus. Da in solchen Meteoriten mit

Taenit und Kamazit zwei Mineralien auftreten, die als reine Fe-Mineralien frei von Sauerstoff sind, bedeutet dies, daß diese in einem stark reduzierenden Milieu und bei verhältnismäßig hohen Temperaturen gebildet worden sind.

BEGEMANN & WLOTZKA (1969) haben eine weitere Entstehungsmöglichkeit dieser Pigeonite mit niedrigen Fe-Gehalten vorgeschlagen. Sie halten es für möglich, daß Pigeonite durch "shock melting" und anschließende schnelle Abkühlung in den Meteoriten gebildet werden können. Sie würden dann die bei experimentellen Untersuchungen charakteristischen "Quenchkristalle" bilden. Solche Kristallformen wurden auch tatsächlich von FREDERIKSON & REID (1967) im Meteoriten von Tenasilm beobachtet. Obwohl sie nur einen CaO-Gehalt von 3.0 - 3.4 % feststellen konnten, bezeichneten sie diese Pyroxene als diopsidische Pyroxene.

Es ist also nötig bei späteren Untersuchungen genau festzustellen, welches die eigentlichen Ursachen der Bildung dieser Fe-armen Pigeonite sind und man so die Frage klären kann aus welchem Grund Pigeonite mit einem FeSiO_3 -Gehalt von weniger als 20 Mol.% unter terrestrischen Bedingungen nicht gebildet werden können.

1. ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel der Untersuchungen im System Diopsid - Enstatit - " Fe_2O_3 " war es zu zeigen ob und in welchem Maße Fe^{+3} in Abwesenheit von Na_2O in Diopsid und Enstatit eingebaut werden kann.

Zur Ermittlung der Phasenbeziehungen wurden drei pseudo-binäre Schnitte parallel zu Diopsid - Enstatit mit Zusatz von 2, 5 und 10 Gew. % Fe_2O_3 bearbeitet. Ein weiterer sollte das Verhältnis von Diopsid zu Magnesiumferri-Tschermak's-Molekül klären. Die Versuchstemperaturen lagen zwischen 850°C und 1550°C . Der Druck war mit einer Atmosphäre konstant. Die Versuchszeiten wurden so gewählt, daß sich Phasengleichgewichte einstellen können.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen sieht wie folgt aus:

$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ kann bis zu 20 Gew. % $\text{MgFe}^{+3}\text{Fe}^{+3}\text{SiO}_6$ in sein Gitter aufnehmen. Dabei kommt es zu einer Substitution von CaMgSi gegen $\text{MgFe}^{+3}\text{Fe}^{+3}$.

MgSiO_3 kann bis zu 7 Gew. % $\text{CaFe}^{+3}\text{Fe}^{+3}\text{SiO}_6$ aufnehmen. Dabei wird MgMgSi gegen $\text{CaFe}^{+3}\text{Fe}^{+3}$ ausgetauscht.

Im System Diopsid - Enstatit - Hämatit kann Fe-armer Pigeonit mit einer mittleren Zusammensetzung von $(\text{Ca}_{0.206}\text{Mg}_{1.762}\text{Fe}_{0.032}^{+3})(\text{Fe}_{0.123}^{+3}\text{Si}_{1.877})\text{O}_6$ nachgewiesen werden. Seine untere Stabilitätsgrenze liegt bei $1210 \pm 5^\circ\text{C}$ und seine obere bei $1385^\circ \pm 5^\circ\text{C}$. Er kann röntgenographisch eindeutig nachgewiesen werden. Das Verhältnis $\text{Ca} / (\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Fe}) = 0.10$ entspricht dem natürlichen Pigeonite.

In der Natur wurden derartige Pyroxene bisher lediglich in

Chondriten gefunden. Die genauen Bildungsursachen bedürfen einer gesonderten Bearbeitung.

Oberhalb 1295 °C sind Diopsidmischkristalle und Magnetitmischkristalle nebeneinander nicht beständig.

Protoenstatitmischkristalle und Magnetitmischkristalle können dagegen bis 1355 ° $\pm$ 5 °C nebeneinander auftreten.

Die Schmelzphasen sind Diopsidmischkristalle, Magnetitmischkristalle und Olivinmischkristalle. Ihre Schmelzvolumina bilden bei der Zusammensetzung $di_{76} en_{2.5} hem_{21.5}$ einen Durchstoßpunkt einer quaternären, univarianten Kurve durch die pseudoternäre Fläche Diopsid - Enstatit - Hämatit.

Das System Diopsid - Enstatit - " Fe_2O_3 " umfaßt die Gesteine der ultramafischen und mafischen Gesteine.

E. ANHANG

Tab. 10: FeO-Gehalte der chemisch analysierten Zusammensetzungen im System Diopsid - Enstatit - Hämatit bei 1050°C, (1200°C), 1350°C, und 1500°C.

Zusammensetzungen in %			% FeO bei °C			FeO/Fe ₂ O ₃ (Gesamt Fe) bei		
Diopsid-Enstatit-Hämatit			1050	1350	1500	1050	1350	1500 °C
93	5	2	0.11		0.57	0.061		0.316
88	10	2	0.11		0.62	0.061		0.344
83	15	2	0.11		0.62	0.061		0.344
78	20	2	0.12	0.60	0.67	0.066	0.30	0.372
68	30	2	0.14	0.60	0.69	0.077	0.30	0.383
58	40	2	0.14	0.63	0.63	0.077	0.30	0.350
48	50	2	0.16	0.60	0.70	0.088	0.30	0.388
38	60	2	0.16	0.80	0.63	0.088	0.40	0.350
28	70	2	0.17	0.80	0.71	0.094	0.40	0.394
18	80	2	0.18	0.80	0.81	0.094	0.40	0.449
8	90	2	0.20	0.80	0.85	0.100	0.40	0.472
3	95	2	0.20		1.00	0.100		0.555
-	98	2	0.21		1.15	0.117		0.639
85	10	5	0.22	0.60	1.28	0.048	0.13	0.284
80	15	5	0.22	0.60	1.36	0.048	0.13	0.300
75	20	5	0.22	0.60	1.43	0.049	0.13	0.317
65	30	5	0.23	0.60	1.44	0.051	0.13	0.319
55	40	5	0.24	0.70	1.44	0.053	0.15	0.319
45	50	5	0.27	0.70	1.45	0.059	0.15	0.322

Diopsid-Enstatit-Hämatit			1050	1350	1500	1050 ^o	1350 ^o	1500 ^o C
35	60	5			1.48			0.328
25	70	5		0.80	1.53		0.17	0.339
15	80	5		1.00	1.74		0.22	0.386
5	90	5			2.02			0.448
85	5	10	0.27	0.70		0.029	0.09	
75	15	10	0.28		2.24	0.031		0.248
70	20	10	0.32		2.46	0.036		0.273
60	30	10	0.33		2.75	0.037		0.305
50	40	10	0.33	0.11	2.93	0.037	0.12	0.325
40	50	10	0.35	0.11	2.92	0.039	0.12	0.324
30	60	10	0.36	0.12	3.05	0.040	0.12	0.338
20	70	10	0.38		3.03	0.042		0.336
10	80	10	0.45	0.13	3.30	0.050	0.14	0.366
	90	10	0.43			0.048		
"	"	"	"	1200 ^o C	"	"	"	"
95	2	3	0.17	0.37	0.59	0.061	0.13	0.21
85	6	9	0.22	0.70	1.72	0.026	0.08	0.21
80	8	12	0.26	1.20	2.28	0.023	0.08	0.21
70	11.50	18.50	0.28	1.30	3.40	0.017	0.07	0.20
60	15.50	24.50	0.29	1.35	4.17	0.013	0.06	0.19
50	19.50	30.50	0.34	1.40	4.91	0.022	0.05	0.18
40	23.25	36.75	0.30	1.49	5.87	0.009	0.04	0.18
30	27.00	43.00	0.30	1.50	6.82	0.008	0.04	0.18
20	31.00	49.00	0.31		7.75	0.007		0.18
10	34.75	55.25	0.30		9.68	0.006		0.19
	38.50	61.50	0.31		11.34	0.006		0.20

Tab. 11: Kritische Untersuchungsergebnisse für die Zusammensetzungen in der Fläche Diopsid - Enstatit - Hämatit.

Ausgangs- material	Temperatur °C	Reaktionsprodukte	Dauer
Zusammensetzung: $di_{93} - en_5 - hem_2$			
xxx	1050	cpx_{ss}	21 Tage
xxx	1100	cpx_{ss}	21 Tage
xxx	1200	cpx_{ss}	14 Tage
xxx	1250	cpx_{ss}	8 Tage
xxx	1325	cpx_{ss}	30 min
xxx	1340	cpx_{ss}	30 min
xxx	1360	$cpx_{ss} + L$	30 min
xxx	1365	L	30 min
Zusammensetzung: $di_{88} - en_{10} - hem_2$			
xxx	1050	cpx_{ss}	21 Tage
xxx	1100	cpx_{ss}	21 Tage
xxx	1150	cpx_{ss}	21 Tage
xxx	1200	cpx_{ss}	14 Tage
xxx	1250	cpx_{ss}	8 Tage
xxx	1360	$cpx_{ss} + L$	40 min
xxx	1375	$cpx_{ss} + L$	30 min
xxx	1385	L	30 min
Zusammensetzung: $di_{83} - en_{15} - hem_2$			
xxx	1050	cpx_{ss}	21 Tage
xxx	1100	cpx_{ss}	21 Tage
xxx	1150	cpx_{ss}	21 Tage
xxx	1200	cpx_{ss}	14 Tage
xxx	1250	cpx_{ss}	8 Tage
xxx	1360	$cpx_{ss} + L$	30 min
xxx	1375	$cpx_{ss} + L$	30 min
xxx	1385	L	30 min
xxx	1400	L	30 min
Zusammensetzung: $di_{78} - en_{20} - hem_2$			
xxx	1050	$cpx_{ss} + RhEn_{ss}$	21 Tage

Ausgangs- material	Temperatur °C	Reaktionsprodukte	Dauer
xxx	1100	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{Pr}_{\text{ss}}$	21 Tage
xxx	1150	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{Pr}_{\text{ss}}$	21 Tage
xxx	1200	cpx_{ss}	14 Tage
xxx	1250	cpx_{ss}	8 Tage
xxx	1300	cpx_{ss}	1 Tag
xxx	1350	cpx_{ss}	1 Tag
xxx	1360	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1375	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1385	L	30 min
xxx	1400	L	30 min

Zusammensetzung: $\text{di}_{73} - \text{en}_{25} - \text{hem}_2$

gl	1340	cpx_{ss}	30 min
gl	1345	cpx_{ss}	30 min
gl	1350	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
gl	1370	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
gl	1375	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
gl	1385	$\text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
gl	1390	$\text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
gl	1395	$\text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
gl	1400	L	30 min

Zusammensetzung: $\text{di}_{68} - \text{en}_{30} - \text{hem}_2$

xxx	1050	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{RhEn}_{\text{ss}}$	21 Tage
xxx	1100	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{Pr}_{\text{ss}}$	21 Tage
xxx	1150	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{Pr}_{\text{ss}}$	21 Tage
xxx	1200	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{Pr}_{\text{ss}}$	14 Tage
xxx	1250	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}}$	8 Tage
xxx	1300	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}}$	1 Tag
xxx	1320	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}}$	30 min
xxx	1330	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}}$	30 min
xxx	1340	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}}$	30 min
xxx	1350	$\text{cpx}_{\text{ss}} + (\text{pig}_{\text{ss}}) + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	1 Tag
xxx	1375	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1380	$\text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1400	$\text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min

Ausgangs- material	Temperatur °C	Reaktionsprodukte	Dauer
xxx	1420	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1425	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1430	L	30 min
xxx	1440	L	30 min

Zusammensetzung: di₅₈ - en₄₀ - hem₂

xxx	1050	cpx _{ss} + RhEn _{ss}	21 Tage
xxx	1100	cpx _{ss} + Pr _{ss}	21 Tage
xxx	1150	cpx _{ss} + Pr _{ss}	21 Tage
xxx	1200	cpx _{ss} + Pr _{ss}	14 Tage
xxx	1250	cpx _{ss} + pig _{ss}	8 Tage
xxx	1340	cpx _{ss} + pig _{ss}	30 min
xxx	1350	cpx _{ss} + pig _{ss} + ol _{ss} + L	1 Tag
xxx	1375	cpx _{ss} + pig _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1390	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1410	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1430	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1450	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1460	L	30 min
xxx	1470	L	30 min

Zusammensetzung: di₄₈ - en₅₀ - hem₂

xxx	850	cpx _{ss} + RhEn _{ss}	42 Tage
xxx	1050	cpx _{ss} + RhEn _{ss}	21 Tage
gl	1050	cpx _{ss} + RhEn _{ss}	14 Tage
xxx	1100	cpx _{ss} + Pr _{ss}	21 Tage
xxx	1150	cpx _{ss} + Pr _{ss}	21 Tage
xxx	1200	cpx _{ss} + Pr _{ss}	14 Tage
xxx	1225	cpx _{ss} + pig _{ss}	1 Tag
xxx	1300	cpx _{ss} + pig _{ss}	1 Tag
xxx	1320	cpx _{ss} + pig _{ss}	30 min
xxx	1330	cpx _{ss} + pig _{ss}	30 min
xxx	1350	cpx _{ss} + pig _{ss} + (L)	1 Tag
xxx	1375	cpx _{ss} + pig _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1380	cpx _{ss} + pig _{ss} + ol _{ss} + L	30 min

Ausgangs- material	Temperatur °C	Reaktionsprodukte	Dauer
xxx	1390	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1400	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	60 min
xxx	1405	Pr _{ss} (RhEn _{ss}) + ol _{ss} +L	30 min
xxx	1420	ol _{ss} + L	60 min
xxx	1440	ol _{ss} + L	60 min
xxx	1450	ol _{ss} + L	60 min
xxx	1470	ol _{ss} + L	60 min
xxx	1475	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1480	L	30 min

Zusammensetzung: di₃₈ - en₆₀ - hem₂

xxx	850	cpx _{ss} + RhEn _{ss}	42 Tage
xxx	900	cpx _{ss} + RhEn _{ss}	42 Tage
gl	960	cpx _{ss} + RhEn _{ss}	25 Tage
xxx	1050	cpx _{ss} + RhEn _{ss}	21 Tage
xxx	1100	cpx _{ss} + Pr _{ss}	21 Tage
xxx	1150	cpx _{ss} + Pr _{ss}	21 Tage
xxx	1250	cpx _{ss} + pig _{ss}	8 Tage
xxx	1210	cpx _{ss} + pig _{ss}	14 Tage
xxx	1330	cpx _{ss} + pig _{ss}	30 min
xxx	1340	cpx _{ss} + pig _{ss}	30 min
xxx	1375	cpx _{ss} + pig _{ss} +ol _{ss} +L	60 min
xxx	1380	cpx _{ss} + pig _{ss} +ol _{ss} +L	30 min
xxx	1400	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	1 Tag
xxx	1420	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	1 Tag
xxx	1440	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	1 Tag
xxx	1450	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1455	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1460	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1470	ol _{ss} + L	30 min

Zusammensetzung: di₂₈ - en₇₀ - hem₂

xxx	1050	cpx _{ss} + RhEn _{ss}	21 Tage
xxx	1100	cpx _{ss} + Pr _{ss}	21 Tage
xxx	1150	cpx _{ss} + Pr _{ss}	21 Tage

Ausgangs- material	Temperatur °C	Reaktionsprodukte	Dauer
xxx	1225	cpx _{ss} + pig _{ss}	8 Tage
xxx	1250	cpx _{ss} + pig _{ss}	8 Tage
xxx	1340	cpx _{ss} + pig _{ss}	30 min
xxx	1350	cpx _{ss} + pig _{ss}	30 min
xxx	1360	cpx _{ss} + pig _{ss}	60 min
xxx	1375	cpx _{ss} + pig _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1390	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1400	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1420	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1440	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1450	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1470	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1485	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1490	ol _{ss} + L	30 min
Zusammensetzung: di ₂₃ - en ₇₅ - hem ₂			
gl	1340	cpx _{ss} + pig _{ss}	60 min
Zusammensetzung: di ₁₈ - en ₈₀ - hem ₂			
xxx	1050	cpx _{ss} + RhEn _{ss}	25 Tage
xxx	1100	cpx _{ss} + Pr _{ss}	21 Tage
xxx	1200	cpx _{ss} + Pr _{ss}	14 Tage
xxx	1250	Pr _{ss} + pig _{ss}	8 Tage
xxx	1300	Pr _{ss} + pig _{ss}	1 Tag
xxx	1340	Pr _{ss} + pig _{ss}	30 min
xxx	1350	Pr _{ss} + pig _{ss}	1 Tag
xxx	1360	Pr _{ss} + pig _{ss}	30 min
xxx	1380	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1400	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1420	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1440	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1450	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1460	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1470	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min

Ausgangs- material	Temperatur °C	Reaktionsprodukte	Dauer
Zusammensetzung: di ₈ - en ₉₀ - hem ₂			
xxx	1050	cpx _{ss} + RhEn _{ss}	21 Tage
xxx	1100	cpx _{ss} + Pr _{ss}	21 Tage
xxx	1210	piq _{ss} + Pr _{ss}	14 Tage
xxx	1225	piq _{ss} + Pr _{ss}	8 Tage
xxx	1300	Pr _{ss}	1 Tag
xxx	1310	Pr _{ss}	1 Tag
xxx	1330	Pr _{ss}	60 min
xxx	1350	Pr _{ss}	30 min
xxx	1375	Pr _{ss}	60 min
xxx	1390	Pr _{ss}	30 min
xxx	1410	Pr _{ss}	30 min
xxx	1430	Pr _{ss}	30 min
xxx	1440	Pr _{ss}	30 min
xxx	1450	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1460	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1470	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
Zusammensetzung: di ₃ - en ₉₅ - hem ₂			
xxx	1050	(Pr _{ss}) + RhEn _{ss} + cpx _{ss}	21 Tage
xxx	1100	Pr _{ss}	21 Tage
xxx	1150	Pr _{ss}	21 Tage
xxx	1300	Pr _{ss}	1 Tag
xxx	1350	Pr _{ss}	1 Tag
xxx	1390	Pr _{ss}	60 min
xxx	1410	Pr _{ss}	60 min
xxx	1430	Pr _{ss}	30 min
xxx	1450	Pr _{ss}	30 min
xxx	1470	Pr _{ss}	30 min
Zusammensetzung: di ₀ - en ₉₈ - hem ₂			
xxx	1050	Pr _{ss} + RhEn _{ss}	25 Tage
xxx	1150	Pr _{ss}	21 Tage
xxx	1350	Pr _{ss}	1 Tag

Ausgangs- material	Temperatur °C	Reaktionsprodukte	Dauer
xxx	1375	Pr _{ss}	30 min
xxx	1400	Pr _{ss}	30 min
xxx	1420	Pr _{ss}	30 min
xxx	1430	Pr _{ss}	30 min
xxx	1440	Pr _{ss}	30 min
xxx	1450	Pr _{ss}	30 min
xxx	1470	Pr _{ss}	30 min
xxx	1500	Pr _{ss}	30 min
Zusammensetzung: di ₈₅ - en ₁₀ - hem ₅			
xxx	1050	Cpx _{ss}	21 Tage
xxx	1100	cpx _{ss}	21 Tage
xxx	1150	cpx _{ss}	21 Tage
xxx	1200	cpx _{ss}	14 Tage
xxx	1250	cpx _{ss}	8 Tage
xxx	1275	cpx _{ss}	1 Tag
xxx	1280	cpx _{ss}	1 Tag
xxx	1350	cpx _{ss} + L	30 min
xxx	1370	cpx _{ss} + L	30 min
xxx	1390	L	30 min
Zusammensetzung: di ₈₀ - en ₁₅ - hem ₅			
xxx	1050	cpx _{ss}	21 Tage
xxx	1100	cpx _{ss}	21 Tage
xxx	1150	cpx _{ss}	21 Tage
xxx	1200	cpx _{ss}	14 Tage
xxx	1250	cpx _{ss}	8 Tage
xxx	1275	cpx _{ss}	1 Tag
xxx	1290	cpx _{ss}	1 Tag
xxx	1295	cpx _{ss}	1 Tag
xxx	1300	cpx _{ss} + L	60 min
xxx	1350	cpx _{ss} + L	1 Tag
xxx	1360	cpx _{ss} + L	60 min
xxx	1370	cpx _{ss} + L	30 min
xxx	1375	L	30 min

Ausgangs- material	Temperatur °C	Reaktionsprodukte	Dauer
Zusammensetzung: $di_{75} - en_{20} - hem_5$			
xxx	1050	$cpx_{ss} + Pr_{ss} + (RHE_{ss})$	21 Tage
xxx	1100	$cpx_{ss} + Pr_{ss}$	21 Tage
xxx	1150	$cpx_{ss} + Pr_{ss}$	21 Tage
xxx	1250	cpx_{ss}	8 Tage
xxx	1280	cpx_{ss}	1 Tag
xxx	1285	cpx_{ss}	60 min
xxx	1350	$cpx_{ss} + ol_{ss} + L$	30 min
xxx	1360	$cpx_{ss} + pig_{ss} + ol_{ss} + L$	30 min
xxx	1365	$ol_{ss} + L$	30 min
xxx	1370	L	30 min
Zusammensetzung: $di_{70} - en_{25} - hem_5$			
gl	1280	$cpx_{ss} + pig_{ss}$	60 min
gl	1360	$cpx_{ss} + pig_{ss} + ol_{ss} + L$	30 min
gl	1365	$ol_{ss} + L$	30 min
gl	1385	$ol_{ss} + L$	30 min
gl	1390	L	30 min
Zusammensetzung: $di_{65} - en_{30} - hem_5$			
xxx	1050	$cpx_{ss} + RhEn_{ss}$	36 Tage
xxx	1100	$cpx_{ss} + Pr_{ss}$	21 Tage
xxx	1275	$cpx_{ss} + pig_{ss}$	8 Tage
xxx	1280	$cpx_{ss} + pig_{ss}$	5 Tage
xxx	1285	$cpx_{ss} + pig_{ss}$	1 Tag
xxx	1290	$cpx_{ss} + pig_{ss}$	60 min
xxx	1300	$cpx_{ss} + pig_{ss} + (L)$	30 min
xxx	1315	$cpx_{ss} + pig_{ss} + ol_{ss} + L$	30 min
xxx	1320	$cpx_{ss} + pig_{ss} + ol_{ss} + L$	30 min
xxx	1330	$cpx_{ss} + pig_{ss} + ol_{ss} + L$	30 min
xxx	1340	$cpx_{ss} + pig_{ss} + ol_{ss} + L$	30 min
xxx	1350	$cpx_{ss} + pig_{ss} + ol_{ss} + L$	30 min
xxx	1360	$cpx_{ss} + pig_{ss} + ol_{ss} + L$	30 min
xxx	1365	$Pr_{ss} + ol_{ss} + L$	30 min
xxx	1370	$Pr_{ss} + ol_{ss} + L$	30 min
xxx	1390	$ol_{ss} + L$	30 min

Ausgangs- material	Temperatur °C	Reaktionsprodukte	Dauer
xxx	1410	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1415	L	30 min
Zusammensetzung: di ₅₅ - en ₄₀ - hem ₅			
xxx	1050	cpx _{ss} + (Pr _{ss}) + RhEn _{ss}	21 Tage
xxx	1100	cpx _{ss} + Pr _{ss}	21 Tage
xxx	1150	cpx _{ss} + Pr _{ss}	21 Tage
xxx	1300	cpx _{ss} + pig _{ss}	1 Tag
xxx	1350	cpx _{ss} + pig _{ss} + ol _{ss} + L	1 Tag
xxx	1360	cpx _{ss} + pig _{ss} + ol _{ss} + L	60 min
xxx	1365	cpx _{ss} + pig _{ss} + ol _{ss} + L	60 min
xxx	1370	ol _{ss} + Pr _{ss} + L	30 min
xxx	1390	ol _{ss} + Pr _{ss} + L	30 min
xxx	1410	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1430	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1435	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1440	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1445	L	30 min
Zusammensetzung: di ₄₅ - en ₅₀ - hem ₅			
gl	960	cpx _{ss} + RhEn _{ss}	42 Tage
xxx	1050	cpx _{ss} + (Pr _{ss}) + RhEn _{ss}	21 Tage
xxx	1150	cpx _{ss} + Pr _{ss}	21 Tage
xxx	1250	cpx _{ss} + pig _{ss}	8 Tage
xxx	1300	cpx _{ss} + pig _{ss}	1 Tag
xxx	1350	cpx _{ss} + pig _{ss} + ol _{ss} + L	60 min
xxx	1365	cpx _{ss} + pig _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1370	ol _{ss} + Pr _{ss} + L	30 min
xxx	1380	ol _{ss} + Pr _{ss} + L	30 min
xxx	1385	ol _{ss} + Pr _{ss} + L	30 min
xxx	1390	ol _{ss} + Pr _{ss} + L	30 min
xxx	1395	ol _{ss} + Pr _{ss} + L	30 min
xxx	1400	ol _{ss} + Pr _{ss} + L	30 min
xxx	1405	ol _{ss} + Pr _{ss} + L	30 min
xxx	1410	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1450	ol _{ss} + L	30 min

Ausgangs- material	Temperatur °C	Reaktionsprodukte	Dauer
xxx	1455	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1460	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1470	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1475	L	30 min
Zusammensetzung: di ₃₅ - en ₆₀ - hem ₅			
xxx	1050	cpx _{ss} + (Pr _{ss}) + RhEn _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1100	cpx _{ss} + Pr _{ss}	21 Tage
xxx	1275	cpx _{ss} + pig _{ss}	60 min
xxx	1280	cpx _{ss} + pig _{ss}	60 min
xxx	1290	cpx _{ss} + pig _{ss}	60 min
xxx	1300	cpx _{ss} + pig _{ss}	60 min
xxx	1315	cpx _{ss} + pig _{ss}	30 min
xxx	1350	cpx _{ss} + pig _{ss} + ol _{ss} + L	1 Tag
xxx	1365	cpx _{ss} + pig _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1370	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1390	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1400	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1405	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1410	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1425	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1430	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1435	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1440	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1450	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1455	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1460	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1470	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1475	ol _{ss} + L	30 min
Zusammensetzung: di ₂₅ - en ₇₀ - hem ₅			
xxx	1050	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1100	cpx _{ss} + Pr _{ss}	21 Tage
xxx	1150	cpx _{ss} + Pr _{ss}	21 Tage
xxx	1250	cpx _{ss} + pig _{ss}	8 Tage

Ausgangs- material	Temperatur °C	Reaktionsprodukte	Dauer
xxx	1300	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}}$	60 min
xxx	1320	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}}$	30 min
xxx	1330	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	60 min
xxx	1340	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1350	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	1 Tag
xxx	1360	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1365	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1370	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1390	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1410	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1430	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1440	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1450	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1465	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1470	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1485	$\text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1490	$\text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1495	$\text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1500	$\text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min

Zusammensetzung: $\text{di}_{20} - \text{en}_{75} - \text{hem}_5$

gl	1275	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}}$	1 Tag
gl	1280	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}}$	1 Tag
gl	1325	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	60 min
gl	1330	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
gl	1340	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	60 min
gl	1350	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
gl	1360	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
gl	1365	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
gl	1370	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
gl	1380	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
gl	1390	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min

Zusammensetzung: $\text{di}_{15} - \text{en}_{80} - \text{hem}_5$

xxx	1050	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{RhEn}_{\text{ss}} + \text{hem}$	21 Tage
-----	------	---	---------

Ausgangs- material	Temperatur °C	Reaktionsprodukte	Dauer
xxx	1150	cpx _{ss} + Pr _{ss}	21 Tage
xxx	1250	Pr _{ss} + pig _{ss}	8 Tage
xxx	1275	Pr _{ss} + pig _{ss}	2 Tage
xxx	1300	Pr _{ss} + pig _{ss}	1 Tag
xxx	1325	Pr _{ss} + pig _{ss}	60 min
xxx	1340	Pr _{ss} + pig _{ss}	30 min
xxx	1350	Pr _{ss} + pig _{ss}	60 min
xxx	1360	Pr _{ss} + pig _{ss}	30 min
xxx	1365	Pr _{ss} + pig _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1370	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1390	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1395	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1400	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1405	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1410	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1440	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1445	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1450	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1455	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1470	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1475	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1480	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1485	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
Zusammensetzung: di ₅ - en ₉₀ - hem ₅			
gl	1330	Pr _{ss} (RhEn _{ss})	60 min
gl	1365	Pr _{ss} "	60 min
gl	1395	Pr _{ss} "	30 min
gl	1450	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
Zusammensetzung: di ₀ - en ₉₅ - hem ₅			
gl	1365	Pr _{ss} (RhEn _{ss})	30 min
Zusammensetzung: di ₈₅ - en ₅ - hem ₁₀			
xxx	1050	cpx _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1100	cpx _{ss} + hem	21 Tage

Ausgangs- material	Temperatur °C	Reaktionsprodukte	Dauer
-----------------------	------------------	-------------------	-------

xxx	1150	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{hem}$	21 Tage
xxx	1250	cpx_{ss}	8 Tage
xxx	1300	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{L}$	1 Tag
xxx	1350	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{L}$	60 min
xxx	1360	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1370	L	30 min

Zusammensetzung: $\text{di}_{75} - \text{en}_{15} - \text{hem}_{10}$

xxx	1050	$\text{cpx}_{\text{ss}} + (\text{RhEn}_{\text{ss}}) + \text{Pr}_{\text{ss}} + \text{hem}$	21 Tage
xxx	1100	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{Pr}_{\text{ss}} + \text{hem}$	21 Tage
xxx	1150	cpx_{ss}	21 Tage
xxx	1200	cpx_{ss}	14 Tage
xxx	1250	cpx_{ss}	8 Tage
xxx	1280	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{L}$	1 Tag
xxx	1300	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{L}$	60 min
xxx	1350	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{L}$	60 min
xxx	1370	L	30 min
xxx	1390	L	30 min
xxx	1410	L	30 min

Zusammensetzung: $\text{di}_{70} - \text{en}_{20} - \text{hem}_{10}$

xxx	1050	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{RhEn}_{\text{ss}} + \text{hem}$	21 Tage
xxx	1100	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{Pr}_{\text{ss}} + \text{hem}$	21 Tage
xxx	1150	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{Pr}_{\text{ss}}$	21 Tage
xxx	1200	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{Pr}_{\text{ss}}$	14 Tage
xxx	1250	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}}$	8 Tage
xxx	1280	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	1 Tag
xxx	1300	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	1 Tag
xxx	1310	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	60 min
xxx	1320	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1330	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	60 min
xxx	1340	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1350	$\text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1360	$\text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1375	$\text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1390	L	30 min

Ausgangs- material	Temperatur °C	Reaktionsprodukte	Dauer
Zusammensetzung: di ₆₀ - en ₃₀ - hem ₁₀			
xxx	1050	cpx _{ss} + RhEn _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1100	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1150	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1200	cpx _{ss} + Pr _{ss}	14 Tage
xxx	1250	cpx _{ss} + pig _{ss}	8 Tage
xxx	1275	cpx _{ss} + pig _{ss} + ol _{ss} + L	4 Tage
xxx	1300	cpx _{ss} + pig _{ss} + ol _{ss} + L	1 Tag
xxx	1325	cpx _{ss} + pig _{ss} + ol _{ss} + L	1 Tag
xxx	1330	cpx _{ss} + pig _{ss} + ol _{ss} + L	60 min
xxx	1350	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	60 min
xxx	1370	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1390	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1400	L	30 min
xxx	1450	L	30 min
Zusammensetzung: di ₅₀ - en ₄₀ - hem ₁₀			
xxx	1050	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1100	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1150	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1200	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	14 Tage
xxx	1250	cpx _{ss} + pig _{ss}	8 Tage
xxx	1300	cpx _{ss} + pig _{ss} + ol _{ss} + L	1 Tag
xxx	1350	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	60 min
xxx	1370	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	60 min
xxx	1390	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1410	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1420	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1435	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1440	L	30 min
Zusammensetzung: di ₄₀ - en ₅₀ - hem ₁₀			
xxx	1050	Cpx _{ss} + RhEn _{ss} + hem	42 Tage
xxx	1100	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage

Ausgangs- material	Temperatur °C	Reaktionsprodukte	Dauer
xxx	1150	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{Pr}_{\text{ss}} + \text{hem}$	21 Tage
xxx	1200	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{Pr}_{\text{ss}} + \text{hem}$	14 Tage
xxx	1250	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{Pr}_{\text{ss}} + \text{hem} + \text{mt}_{\text{ss}}$	8 Tage
xxx	1300	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	1 Tag
xxx	1310	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	1 Tag
xxx	1320	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	60 min
xxx	1325	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	60 min
xxx	1350	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	1 Tag
xxx	1370	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1390	$(\text{Pr}_{\text{ss}}) + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1375	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1380	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1410	$\text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1450	$\text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1460	$\text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1465	$\text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
Zusammensetzung: $\text{di}_{30} - \text{en}_{60} - \text{hem}_{10}$			
gl	960	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{RhEn}_{\text{ss}} + \text{hem}$	21 Tage
xxx	1050	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{Pr}_{\text{ss}} + \text{Hem}$	21 Tage
xxx	1150	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{Pr}_{\text{ss}} + \text{hem}$	21 Tage
xxx	1250	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{Pr}_{\text{ss}} + \text{hem} + \text{mt}_{\text{ss}}$	8 Tage
xxx	1275	$\text{cpx}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	60 min
xxx	1290	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	1 Tag
xxx	1300	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	1 Tag
xxx	1310	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{pig}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	60 min
xxx	1320	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1325	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	60 min
xxx	1350	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1370	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1375	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1390	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1400	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1410	$\text{Pr}_{\text{ss}} + \text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min
xxx	1450	$\text{ol}_{\text{ss}} + \text{L}$	30 min

Ausgangs- material	Temperatur °C	Reaktionsprodukte	Dauer
xxx	1480	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1485	ol _{ss} + L	30 min
Zusammensetzung: di ₂₀ - en ₇₀ - hem ₁₀			
xxx	1050	cpx _{ss} + RhEn _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1150	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1200	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	14 Tage
xxx	1210	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem + mt _{ss}	1 Tag
xxx	1250	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem + mt _{ss}	8 Tage
xxx	1275	Pr _{ss} + pig _{ss} + ol _{ss} + L	1 Tag
xxx	1280	Pr _{ss} + pig _{ss} + ol _{ss} + L	1 Tag
xxx	1300	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	60 min
xxx	1325	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	60 min
xxx	1350	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1370	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1390	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1410	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1430	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1435	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1450	ol _{ss} + L	30 min
Zusammensetzung: di ₁₀ - en ₈₀ - hem ₁₀			
xxx	1050	cpx _{ss} + RhEn _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1200	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1250	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem + mt _{ss}	8 Tage
xxx	1275	Pr _{ss} + pig _{ss} + ol _{ss} + L	4 Tage
xxx	1280	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	1 Tag
xxx	1300	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	60 min
xxx	1325	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1340	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1350	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1370	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1390	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1410	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1450	Pr _{ss} + ol _{ss} + L	30 min

Ausgangs- material	Temperatur °C	Reaktionsprodukte	Dauer
Zusammensetzung: $di_o - en_{90} - hem_{10}$			
xxx	1050	$Pr_{ss} + hem$	21 Tage
xxx	1280	$Pr_{ss} + mt_{ss}$	1 Tag
xxx	1325	$Pr_{ss} + mt_{ss}$	60 min
xxx	1435	$Pr_{ss} + ol_{ss} + L$	30 min
xxx	1465	$Pr_{ss} + ol_{ss} + L$	30 min
Zusammensetzung: $di_{75} - en_4 - hem_{21}$			
gl	1295	$ol_{ss} + L$	60 min
Zusammensetzung: $di_o - en_{65.5} - hem_{34.5}$			
xxx	1200	$Pr_{ss} + hem + mt_{ss}$	14 Tage
Zusammensetzung: $di_{95} - en_2 - hem_3$			
xxx	1050	cp_{ss}	21 Tage
xxx	1100	cp_{ss}	21 Tage
xxx	1150	cp_{ss}	21 Tage
xxx	1200	cp_{ss}	21 Tage
xxx	1250	cp_{ss}	8 Tage
xxx	1335	cp_{ss}	1 Tag
xxx	1340	$cp_{ss} + L$	1 Tag
xxx	1355	$cp_{ss} + L$	60 min
xxx	1360	$cp_{ss} + L$	60 min
xxx	1370	$cp_{ss} + L$	30 min
xxx	1373	$cp_{ss} + L$	30 min
xxx	1373.5	$cp_{ss} + L$	30 min
xxx	1374	$cp_{ss} + L$	30 min
xxx	1376	$cp_{ss} + L$	30 min
xxx	1378	$cp_{ss} + L$	30 min
xxx	1380	L	30 min
Zusammensetzung: $di_{85} - en_6 - hem_9$			
xxx	1050	$cp_{ss} + hem$	21 Tage
xxx	1100	$cp_{ss} + (hem)$	21 Tage
xxx	1150	cp_{ss}	21 Tage
xxx	1200	cp_{ss}	14 Tage

Ausgangs- material	Temperatur °C	Reaktionsprodukte	Dauer
xxx	1250	cpx _{ss}	8 Tage
xxx	1280	cpx _{ss} + L	4 Tage
xxx	1285	cpx _{ss} + L	1 Tag
xxx	1335	cpx _{ss} + L	60 min
xxx	1340	cpx _{ss} + L	60 min
xxx	1345	cpx _{ss} + L	30 min
xxx	1346	cpx _{ss} + L	30 min
xxx	1347.5	L	30 min
xxx	1350	L	30 min

Zusammensetzung: di₈₀ - en₈ - hem₁₂

xxx	1050	cpx _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1100	cpx _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1150	cpx _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1200	cpx _{ss} + hem	14 Tage
xxx	1250	cpx _{ss} + hem + mt _{ss}	8 Tage
xxx	1270	cpx _{ss} + L	4 Tage
xxx	1275	cpx _{ss} + L	1 Tag
xxx	1280	cpx _{ss} + L	60 min
xxx	1290	cpx _{ss} + L	1 Tag
xxx	1300	cpx _{ss} + L	1 Tag
xxx	1305	cpx _{ss} + L	60 min
xxx	1310	cpx _{ss} + L	60 min
xxx	1320	cpx _{ss} + L	30 min
xxx	1326	cpx _{ss} + L	30 min
xxx	1330	L	30 min

Zusammensetzung: di₇₀ - en_{11.5} - hem_{18.5}

xxx	1050	cpx _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1100	cpx _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1150	cpx _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1200	cpx _{ss} + hem	14 Tage
xxx	1250	cpx _{ss} + hem + mt _{ss} + (L)	8 Tage
xxx	1255	cpx _{ss} + mt _{ss} + L	5 Tage
xxx	1260	cpx _{ss} + mt _{ss} + L	4 Tage
xxx	1265	cpx _{ss} + mt _{ss} + L	5 Tage

Ausgangs- material	Temperatur °C	Reaktionsprodukte	Dauer
xxx	1290	cpx _{ss} + mt _{ss} + L	60 min
xxx	1300	ol _{ss} + L	60 min
xxx	1303	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1310	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1325	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1330	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1335	L	30 min
xxx	1340	L	30 min

Zusammensetzung: di₆₀ - en_{15.5} - hem_{24.5}

xxx	1050	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1100	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1150	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1200	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	14 Tage
xxx	1250	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem + mt _{ss}	8 Tage
xxx	1255	cpx _{ss} + mt _{ss} + ol _{ss} + L	1 Tag
xxx	1260	cpx _{ss} + mt _{ss} + ol _{ss} + L	1 Tag
xxx	1270	cpx _{ss} + mt _{ss} + ol _{ss} + L	60 min
xxx	1275	cpx _{ss} + mt _{ss} + ol _{ss} + L	60 min
xxx	1312.5	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1315	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1330	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1340	ol _{ss} + L	30 min
xxx	1350	ol _{ss} + L	30 min

Zusammensetzung: di₅₀ - en_{19.5} - hem_{30.5}

xxx	1050	cpx _{ss} + RhEn _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1100	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1150	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1200	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem/mt _{ss}	14 Tage
xxx	1250	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem + mt _{ss}	8 Tage
xxx	1255	cpx _{ss} + ol _{ss} + mt _{ss} + L	4 Tage
xxx	1260	cpx _{ss} + ol _{ss} + mt _{ss} + L	1 Tag
xxx	1265	cpx _{ss} + ol _{ss} + mt _{ss} + L	1 Tag
xxx	1270	cpx _{ss} + ol _{ss} + mt _{ss} + L	60 min

Ausgangs- material	Temperatur °C	Reaktionsprodukte	Dauer
xxx	1290	mt _{ss} + ol _{ss} + L	60 min
xxx	1300	mt _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1310	mt _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1320	mt _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1340	mt _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1360	mt _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1370	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1380	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1385	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1390	L	30 min

Zusammensetzung: di₄₀ - en_{23.25} - hem_{36.75}

xxx	1050	cp _x _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1100	cp _x _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1150	cp _x _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1200	cp _x _{ss} + Pr _{ss} + hem	14 Tage
xxx	1245	cp _x _{ss} + mt _{ss} + ol _{ss} + L	5 Tage
xxx	1250	cp _x _{ss} + mt _{ss} + ol _{ss} + L	8 Tage
xxx	1255	cp _x _{ss} + mt _{ss} + ol _{ss} + L	4 Tage
xxx	1270	cp _x _{ss} + mt _{ss} + ol _{ss} + L	1 Tage
xxx	1280	mt _{ss} + ol _{ss} + L	60 min
xxx	1290	mt _{ss} + ol _{ss} + L	60 min
xxx	1300	mt _{ss} + ol _{ss} + L	40 min
xxx	1350	mt _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1370	mt _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1390	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1400	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1420	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1435	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1440	L	30 min

Zusammensetzung: di₃₀ - en₂₇ - hem₄₃

xxx	1050	cp _x _{ss} + RhEn _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1100	cp _x _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1150	cp _x _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage

Ausgangs- material	Temperatur °C	Reaktionsprodukte	Dauer
xxx	1200	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem + mt _{ss}	14 Tage
xxx	1250	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem + mt _{ss}	8 Tage
xxx	1255	cpx _{ss} + mt _{ss} + ol _{ss} + L	4 Tage
xxx	1256.5	mt _{ss} + ol _{ss} + L	1 Tag
xxx	1420	mt _{ss} + L	60 min
xxx	1425	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1450	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1455	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1460	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1475	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1480	L	30 min

Zusammensetzung: di₂₀ - en₃₁ - hem₄₉

xxx	1050	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1100	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1150	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1250	cpx _{ss} + mt _{ss} + ol _{ss} + L	8 Tage
xxx	1245	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem + mt _{ss}	5 Tage
xxx	1256.5	mt _{ss} + ol _{ss} + L	4 Tage
xxx	1420	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1425	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1450	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1455	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1460	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1475	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1480	L	30 min

Zusammensetzung: di₂₀ - en₃₁ - hem₄₉

xxx	1050	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1100	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1150	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1250	cpx _{ss} + mt _{ss} + ol _{ss} + L	8 Tage
xxx	1256	cpx _{ss} + mt _{ss} + ol _{ss} + L	60 min
xxx	1445	mt _{ss} + L	60 min
xxx	1453	mt _{ss} + L	30 min

Ausgangs- material	Temperatur °C	Reaktionsprodukte	Dauer
xxx	1465	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1470	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1475	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1480	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1500	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1510	L	30 min
Zusammensetzung: di ₁₀ - en _{34.75} -hem _{55.25}			
xxx	1050	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1100	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1150	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem	21 Tage
xxx	1250	cpx _{ss} + Pr _{ss} + hem + mt _{ss}	8 Tage
xxx	1265	mt _{ss} + ol _{ss} + L	5 Tage
xxx	1270	mt _{ss} + ol _{ss} + L	5 Tage
xxx	1510	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1530	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1550	mt _{ss} + L	30 min
Zusammensetzung: di ₀ - en _{38.5} -hem _{61.5}			
xxx	1050	hem + RhEn _{ss}	21 Tage
xxx	1230	mt _{ss} + Pr _{ss} + hem	8 Tage
xxx	1250	mt _{ss} + Pr _{ss} + hem	8 Tage
xxx	1290	mt _{ss} + Pr _{ss}	1 Tag
xxx	1300	mt _{ss} + Pr _{ss}	1 Tag
xxx	1350	mt _{ss} + Pr _{ss}	60 min
xxx	1355	mt _{ss} + ol _{ss} + L	60 min
xxx	1360	mt _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1370	mt _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1380	mt _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1390	mt _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1400	mt _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1410	mt _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1420	mt _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1425	mt _{ss} + ol _{ss} + L	30 min
xxx	1430	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1450	mt _{ss} + L	30 min

Ausgangs- material	Temperatur °C	Reaktionsprodukte	Dauer
xxx	1500	mt _{ss} + L	30 min
xxx	1550	mt _{ss} + L	30 min

Abkürzungen: xxx = Kristalle; gl = Glas; cpx_{ss} = Diopsidmischkristalle; RhEn_{ss} = Orthoenstatitmischkristalle; Pr_{ss} = Protoenstatitmischkristalle; Pig_{ss} = Pigeonitmischkristalle; hem = Hämatitkristalle; mt_{ss} = Magnetitmischkristalle; ol_{ss} = Olivinmischkristalle; L = Schmelze; di = Diopsid; en = Enstatit; min = Minute.

Tab. 12: Kritische Untersuchungsergebnisse für die Zusammensetzungen in der Fläche Diopsid - Enstatit - Hämatit bis 1000 bar H₂O.

Ausgangs- material	Temperatur °C	Druck Kb	Reaktionsprodukte	Dauer
Zusammensetzung: di ₃₈ - en ₆₀ - hem ₂				
xxx	800	0.5	cpx _{ss} + RhEn _{ss}	42 Tage
xxx	850	0.5	cpx _{ss} + RhEn _{ss}	42 Tage
Zusammensetzung: di ₃ - en ₉₅ - hem ₂				
xxx	895	1.0	cpx _{ss} + RhEn _{ss}	42 Tage

F.

LITERATURVERZEICHNIS

- ALLEN, WHITE, WRIGHT & LARSEN: Diopside and its relation to calcium and magnesium metasilicate.
Amer. J. Sci. 4th. ser. 27, 1 - 47 (1909)
- AOKI, K.: Petrology of mafic inclusions from Itinomegata, Japan. Contr. Min. and Petro. vol. 30, 314 - 331 (1971)
- ATLAS, L.: Polymorphism of $MgSiO_3$ and solistate equilibria in the system $MgSiO_3$ - $CaMgSi_2O_6$. J. Geol. vol. 60, 125 - 147 (1952)
- ATKINS, F.B.: Pyroxenes of the Bushveld intrusion, South Africa. J. Petrol. vol. 10, 222 - 249, (1969)
- BARTH, T.F.W.: Crystallisation of pyroxenes from basalts. Amer. Min. vol. 16, 195 - 208 (1931)
- BARTH, T.F.W.: The crystallisation prozess of basalts. Amer. J. Sci. vol. 31, 321 - 351 (1936)
- BEGEMANN, F. & WLOTZKA, F.: Shock induced thermal metamorphism and mechanical deformations in Ramsdorf-chondrite. Geochim Cosmochim. Acta, vol. 33, 1351 - 1370 (1969)
- BOWEN, N.L.: The ternary system diopside - forsterite - silica. Amer. J. Sci. 4 th. ser. 38, 207 - 64 (1914)
- BROWN. G.M.: Pyroxenes from the early and middle stages of fractionation of the Skaergaard intrusion, East-Greenland. Min. Mag. vol. 31, 511 - 543 (1957)
- BROWN, G.M. & Vincent, E.A.: Pyroxenes from the late stage of fractionation of the Skaergaard intrusion, East-Greenland. J. Petrol. vol. 4, 175 - 197 (1963)

- BOYD & SCHAIRER: The system MgSiO_3 - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. J. Petrol. vol. 5, 275 - 309 (1964)
- BOWEN, G.M. & GAY, P.: An x-ray study of exsolution Phenomena in the Skaergaard pyroxenes. Min. Mag. vol. 32, 379 - 388 (1960)
- BOWEN, N.L. & SCHAIRER, F.J.: The system FeO - SiO_2 . Amer. J. Sci. vol. 24, 177 ff. (1932)
- BURRI, C.: Petrochemische Berechnungsmethoden auf äquivalenter Grundlage. Basel (1959)
- CARMICHAEL, I.S.E.: The petrology of Thingmuli, a tertiary volcano in Eastern Iceland. J. Petrol. vol. 5, 435 - 460 (1964)
- CLARK; APPLEMAN & PAPIKE: Crystal chemical characterisation of clinopyroxenes based on eight new structure refinements. Pyroxenes and Amphiboles: Crystal Chemistry and Phase Petrology, Special Publ. no. 2 (1969)
- COES, J.: High-pressure minerals. (Mitteilung H.G. Huckenholz)
- COLEMAN, L.C.: Effect of ionic substitution on the unit-cell dimensions of synthetic diopside. Petrologic studies: a volume to honor A.F. Buddington 429 - 446 (1962)
- DEER, HOWIE & ZUSSMAN: Rock forming minerals vol. Longmans, Green and Co ltd. London 1967
- DICKEY & YODER: Portitioning of chromium and aluminum between clinopyroxenes and spinel. Carn. Inst. Wash. 384 - 392 (1971)
- ESKOLA, P.: On the granulites of Lapland. Amer. J. Sci. Bowen vol. 133 ff. (1952)

- FOSTER, W.R.: High-temperature X-ray diffraction study of the polymorphism of MgSiO_3 . J. Amer. ceram. soc. 34, 255 - 9 (1951)
- FREDERIKSON, K. & REID, A.M.: A chondrule in the chainpur meteorite. Science 149, 856 - 860 (1965)
- GIROD, M.: Sur le presence de tholeiites a l'ile Saint-Paul (Ocean Indien). Contr. Min. Petro. vol. 33, 108 - 117 (1971)
- GREEN, D.H.: Petrogenesis of high temperature peridotite-intrusion in Lizard area, Cornwall. J. Petrol. vol. 5, 151 ff. (1964)
- HAMILTON & MACKENZIE: Nepheline solid solution in the system NaAlSiO_4 - KAlSiO_4 - SiO_2 . J. Petrol. vol. 1 56 - 72 (1960)
- HARALDSEN, H.: Beiträge zur Kenntnis der thermischen Umbildung des Talks. N. Jb. Min. Beil. Bd. 61 a, 139 - 64 (1930)
- HESS. H.H.: Pyroxenes of common mafic magmas. Part 1. Amer. Min. vol. 26, 515 - 535 (1941); Part 2 Amer. Min. vol. 34, 621 ff. (1949)
- HESS. H.H.: Chemical composition and optical properties of common clinopyroxenes. Amer. Min. vol. 34, 621 ff. (1949)
- HOWIE, R.A.: The geochemistry of the charnockite series of Madras, India. Trans Roy. Soc. Edin. vol. 62, 725
- HUCKENHOLZ, H.G. et al.: Synthesis and stability of ferri-diopside. Pyroxenes and Amphiboles: Crys. Chem. and Phase Petrol. Spec. Publ. no. 2 (1969)
- JACKSON, E.D.: X-ray determinative curve for natural olivine

- of composition $\text{Fo}_{80} - 90$. Geol. surv. res. (1960)
- KONDA, T.: Pyroxenes from the Beaver Bay Gabbro-Complex of Minnesota. Contr. Min. Petro. vol. 29, 338 ff. (1970)
- KUNO. H.: On the crystallisation of pyroxenes from rock-magmas with special reference to the formation of pigeonite. Jap. J. Geol. Geogr. vol. 13, 141 ff. (1936)
- " Chemical composition of hypersthene and pigeonite in equilibrium in magma. Amer. Min. vol. 37, 1000 ff. (1952)
- " Study of orthopyroxenes from volcanic rocks. Amer. Min. vol. 39, 30 - 46 (1954)
- " Petrology of Hakone volcano and adjacent areas, Jap. Bull. Geol. Soc. Amer. vol. 61, 967 - 1019
- " Review of pyroxene relations in terrestrial rocks in the light of recent experimental works. Min. J. vol. 5, 21 - 43 (1966)
- " Pigeonite bearing andesite and associated dacite from Asio, Jap. Amer. J. Sci. Schairer vol. 257 ff. (1969)
- KUNO & SAWATARI: On the augites from Wadaki, Izu and from Yonegama Etigo, Japan. Jap. J. Geol. Geogr. vol. 11, 327 ff. (1934)
- KUSHIRO, I. & YODER, H.S.: Stability-field of iron-free pigeonite in the system $\text{MgSiO}_3 - \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. Ann. rep. Geophys. lab. Wash. 80 - 83 (1967 - 1968)

- LINDHUBER, W.: Der Schnitt Andradit - Grossular im $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ System bei 1 atm Gesamtdruck. Diplomarbeit München 1971
- MORIMOTO, N. & TOKONAMI, M.: Domain structure of pigeonite and clinoenstatite. Amer. Min. vol. 55, 1195 ff. (1970)
- MUIR, J.D.: The clinopyroxenes of the Skaergaard intrusion Eastern Greenland. Min. Mag. vol. 29, 690 - 714 (1952)
- MUIR, J.D. & TILLEY, C.E.: Contributions to the petrology of Hawaiian basalts. Part 2. The tholeiitic basalts of Mauna Loa and Kilauea. Amer. J. Sci. vol. 261, 1111 - 128 (1963)
- MURRAY, R.J.: The clinopyroxenes of the Garbh Eilean sill, Shiant Isles. Geol. Mag. vol. 91, 1731. (1954)
- NAFZIGER, R.H.: The join diopside - iron oxyde - silicon and its relation to the join diopside - forsterite-iron oxyde - silica. Amer. Min. vol. 55, 2042 ff. (1970)
- O'HARA, M.J.: Zoned ultrabasic and basic Gneissmasses at Scourie, Scotland. J. Petrol. vol. 2, 266 ff. (1961)
- " Distribution of iron between coexisting olivines and calcium-poor pyroxenes in peridotites, gabbro and other magnesian environments. Amer. J. Sci. vol. 261, 32 - 46 (1963)
- ONUKI, U.: On the iron-rich peridotites in the Sanbagawa metamorphic belt of the Manto mountains. J. Jap. Ass. Min. Econ. Geol. vol. 55, nr. 2 (1966)

- PHILLIPS, B. & MUAN, A.: Phase equilibria in the system CaO - iron oxyde in air and at 1 atm O₂ - pressure. J. Amer ceram Soc. vol. 28, 159 - 163 (1958)
- PRESNALL, D.C.: The join forsterite - diopside - iron oxyde and its bearing on the crystallisation of basaltic and ultramafic magmas. Amer. J. Sci. 264, 753 ff. (1966)
- ROEDER, P.L. & OSBORN, E.F.: Experimental data for the system MgO - FeO - Fe₂O₃ - CaAl₂Si₂O₈ - SiO₂ and their petrologic inclusions. Amer. J. Sci. 264, 428 ff. (1966)
- ROY, R.: Aids in the hydrothermal experimentation. II Methods of making mixtures for both "dry" and "wet" equilibrium studies. J. Amer. Ceram. Soc. vol. 39, 4 ff. (1956)
- SARVER, J.F. & HUMMEL, F.A.: Stability relations of magnesium metasilicate polymorphs. J. Amer. ceram Soc. vol. 45, 152 - 6 (1962)
- SHAPIRO, L. & BRANNOCK, W.W.: Rapid analysis of silicate rocks. Geol. Surv. Bull. 1036 - C (1956)
- SCHAIRER, J.F.: Phase equilibria with particular reference to silicate systems. Physicochemical measurements at high temperatures. Butterworth (1959)
- SCHWAB, R.: Die Phasenbeziehungen der Pyroxene im System CaMgSi₂O₆ - CaFeSi₂O₆ - MgSiO₃ - FeSiO₃. Fortschritte der Mineralogie vol. 46, 188 - 274 (1968)
- SMITH, J.V.: Crystal structure and stability of MgSiO₃ Polymorphs, physical properties and phase relations of Mg, Fe-pyroxenes. Pyroxenes and Amphiboles: Crystal chemistry and petrology. Special paper no. 2. (1969)

- TILLEY, C.E. & MUIR, J.D.: Tholeiite and tholeiite series.
Geol. Mag. vol. 104, 377 - 443 (1967)
- TRÖGER, W.E.: Spezielle Petrographie der Eruptivgesteine
Berlin 1935
- TSUBOI, S.: On the course of crystallisation of pyroxenes
from rockmagmas. Jap. J. Geol. and Geogr. Transact.
and Abstr. vol. 10, 67 - 82 (1932)
- TURNER, F.J. & VERHOOGEN, H.: Igneous and metamorphic petro-
logy. New York, Mc Graw Hill (1951)
- FUTTLE, O.F.: A new hydrothermal quenching apparatus.
Amer. J. Sci. vol. 246, 628 - 635 (1948)
- " Two pressure vessels for silicate - water studies.
Geol. Soc. Amer. Bull. 60, 1727 ff. (1949)
- FUTTLE, O.F. & LUTH, W.C.: Extendednally heated cold seal
pressure vessels for use up to 10000 bars and 750°C
Amer. Min. vol. 48, 1401 1403 (1963)
- WHITTAKER, E.J.W.: Relationship between the crystallchemistry
of pyroxenes and amphibol3s. Acta Cryst. vol. 13,
741 f. (1960)
- AGI, A.K.: A reconnaissance of the systems acmite - diopside
and acmite-nepheline. Ann. rep. Geophys. lab. Wash.
;961 - 1962
- AGI, A.K. & ONUMA, K.: An experimental study on the role of
titanium in alkalic basalts in the light of the system
diopside - akermannite - nepheline - $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$.
Amer. J. Sci. vol. 167 A, 509 - 549 (1969)
- ANG, H. & FOSTER: Stability of iron-free pigeonite at atmos-
pheric pressure. Amer. Min. vol. 57, 1232 ff. (1972)

YODER, H.S.: The $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system and the
related metamorphic facies. Amer j. Sci. Bowen vol.
569 - 627 (1952)

DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. H.G. Huckenholz für die Überlassung dieser Arbeit. Er wies mich in die experimentellen Untersuchungsmethoden ein und unterstützte mich durch sein großes Wissen bei der Durchführung dieser Arbeit.

Dank schulde ich allen Kollegen für manch wertvolle Anregungen in vielen Diskussionen.

Der deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Bereitstellung von Geräten und für die finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

LEBENS LAUF

Name : Wolf-Dietrich Ott

Geboren am : 26. März 1941

in : Freyung v.W./ Kreis Wolfstein Ndby

Eltern : Wolfgang Ott, Oberforstrat a.D.
Herta Ott, geb. Löliger

Schulen : 1947 - 1951: Volksschule Walchensee
1951 - 1961: Human. Gymnasium Garmisch-
Partenkirchen

Wehrdienst : Oktober 1961 - September 1963

Studium : WS 1963/64 bis WS 1968/69 Geologie
an der Universität München
Februar 1966: Diplomgeologen-Vorprüfung
Februar 1969: Diplomgeologen-Hauptprüfung
Seit 1969 Arbeit an der Dissertation

Berufsweg : Seit Mai 1969: Wiss. Mitarbeiter
Seit Nov.1970: Verwalter der Dienstgeschäfte
eines wiss. Assistenten.

Heirat : Brigitte Ott, geb. Mehl

Kind : Andreas, Walter Ott



